FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

137. BAND

SECHSTES (SCHLUSS-) HEFT

MIT 24 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm, Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2

Band 137

Inhaltsverzeichnis.

Heft 6

Originalabhandlungen.

Seite

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. III. Beschleunigung durch induktive Kopplung. Mit 3 Textabbildungen 401

Erdey, L., u. **A. Bodor,** Ein neuer Redoxindicator: das 4-Amino-4¹-methoxydiphenylamin (Variaminblau). Mit 5 Textabbildungen 410

Brüggemann, J., W. Krauss u. **J. Tiews,** Zur Methodik der Bestimmung der Vitamine A und D sowie des β-Carotins mit Metallhalogeniden II. Allgemeine meßtechnische Grundlagen der Vitamin A-Metallhalogenid-Methoden. Mit 12 Textabbildungen 421

Hasse, K., u. **H. W. Schumacher,** Bestimmung von l-Glutaminsäure . . . 433

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz- Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Unveränderter Nachdruck 1968 Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Aus dem Institut für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen (Leitung: Professor Dr. H. Winterhager).

Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. III.

Beschleunigung durch induktive Kopplung.

Von

Alwin Schleicher.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 15. November 1952.)

Die Berechnung der Triebkräfte zweier gleichzeitig stattfindender Induktionen hatte Verfasser zur Feststellung ganzzahliger Verhältniswerte geführt, die dann weiter angenäherte einfache Beziehungen zwischen den Normalpotentialen der Reaktionspartner folgern ließen[1a]. So wurde am Beispiel der gleichzeitigen Oxydation von Arsenit- und Jod-Ion durch Ceri-Ion gezeigt, daß das Normalpotential des hier als Beschleuniger wirkenden Jod-Ions nahe dem arithmetischen Mittel derjenigen der beiden anderen, dem des Ceri/Cero-Vorganges und dem des Arsenit/Arsenat-Vorganges liegt.

Dies veranlaßte Verfasser zu einer eingehenden Berechnung der Triebkräfte an bekannten Beispielen und führte zu einer Gesetzmäßigkeit, die im folgenden aufgezeigt wird. Sie gestattet es, das Normalpotential eines Beschleunigers im voraus zu berechnen. Dies ist für den praktischen Analytiker insofern von Bedeutung, als es ihn in die Lage versetzt, die Suche nach einem Katalysator auf eine kleine Zahl von Stoffen zu beschränken und aussichtsloses Experimentieren zu ersparen.

In diesem Sinne haben bereits W. C. Bray[2] sowie I. M. Kolthoff und R. S. Livingston[3] Überlegungen und Versuche angestellt, die sie zu einer wesentlichen Einengung der in Betracht kommenden Stoffe führten. Vor ihnen hatte schon R. Lang[4] festgestellt, daß die Titration von Arsenit-Ion mit Permanganat-Ion in saurer Lösung durch Jod-Ion und jede beliebige Oxydationsstufe von Jod beschleunigt wird (Jodkatalyse), nicht aber durch Chlor- und nur unter gewissen Bedingungen durch Brom-Ion. K. Gleu[4] bestätigt die von Swift und Gregory sowie von Willard und Young beobachtete Beschleunigung durch JCl und bestätigen den Befund von Lang, daß selbst Spuren von Jod diese Wirkung ausüben. Auch sind andere Katalysatoren empfohlen worden, so OsO_4 von Gleu, doch mögen sich die folgenden Berechnungen auf die Verwendung von Cer(IV)-Sulfat zur Oxydation und auf die Halogene als Katalysatoren begrenzen.

Der leitende Gedanke von BRAY stellt eine Regel dar, die vielfach mit Erfolg verwendet wird und welche aussagt, daß das Normalpotential des Katalysatorenpaares zwischen denjenigen der beiden reagierenden Systeme liegen müsse. Sind diese:

$$
\begin{aligned}
{}_0\varepsilon_1 \rightarrow \text{für: } & Ox_1 + n\,e \rightarrow Red_1 \text{ und} \\
{}_0\varepsilon_2 \rightarrow \text{für: } & Red_2 \rightarrow Ox_2 + n\,e, \text{ so daß insgesamt:} \\
& Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2 \text{ ist,}
\end{aligned}
$$

so muß das Normalpotential des Katalysators zwischen ${}_0\varepsilon_1$ und ${}_0\varepsilon_2$ liegen, im vorliegenden Falle also zwischen ${}_0\varepsilon_{Ce} = 1{,}60$ und ${}_0\varepsilon_{As} = 0{,}49$ V.

In Betracht kämen danach eine Reihe von Halogenpotentialen, so das Br^-/BrO_3^- von 1,52, das JO_3^-/JO_4^- von 1,51, das Cl^-/ClO_3^- von 1,44, das $2\,Cl^-/Cl_2$ von 1,36, das J^-/JO_3^- von 1,20 und das $2\,J^-/J_2$ von 0,53 V. BRAY zieht auch noch ein JO^-/J^--Potential von etwa 1,00 V in Frage und vermutet, daß es aus J^- durch primäre Oxydation durch das Ceri-Ion gebildet wird. Dieses Potential liegt, wie gezeigt [1a], etwa im arithmetischen Mittel der beiden anderen.

Nach den vom Verfasser entwickelten Auffassungen[1b] liegen allen Redox-Vorgängen zwischen Ionen Induktionen zugrunde, so daß man den obigen ersten Teilvorgang als den induzierenden und den zweiten als den induzierten ansehen kann. Beide sind einander entgegengesetzt gerichtet und zwischen beiden muß bezüglich ihrer Triebkräfte und ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten Proportionalität bestehen, wie es die Physik elektrischer Ströme verlangt. Dies gibt die Möglichkeit, die Größe der induzierenden und der induzierten Triebkräfte, der Reaktionsgeschwindigkeiten und der inneren Widerstände in ihrem Verhältnis zueinander zu berechnen.

Dies möge zunächst an zwei wohlbekannten Beispielen erläutert werden. Aus ihnen folgt die Ableitung einer ganzzahligen Gesetzmäßigkeit, welche alsdann auf den oben erwähnten Fall einer gleichzeitigen Induktion angewandt wird.

1. Beispiel. Die elektrometrische Titration von Cer(IV)-Ionen durch Eisen(II)-Ionen.

a) Die Ermittlung der Triebkräfte.

Die Reaktionsdaten sind: $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$ und ${}_0\varepsilon_{Ce} = 1{,}60$; ${}_0\varepsilon_{Fe} = 0{,}76$.

Der Berechnung der Einzelpotentiale liegt die allgemeine Gleichung zugrunde: $\varepsilon = {}_0\varepsilon \pm x \cdot 0{,}059$, worin $x = \log$ Konzentrationsverhältnis der *Ox*-Form zur Red-Form ist. Das Vorzeichen ändert sich im Laufe der Titration von + in —, wenn das Konzentrationsverhältnis = 1, also 50% der Ox-Form reduziert worden sind ($x = 0$). Für den Reduktor bezeichnet y die gleiche Größe, so daß für seine Potentialänderungen gilt:

$\varepsilon = {}_0\varepsilon \pm y \cdot 0{,}059$. Um die Berechnungen nicht zu komplizieren wird angenommen, daß das Konzentrationsverhältnis der beiden Formen in den beiden zur Titration verwendeten Lösungen ein gleiches ist. Dann ist $x = y$. Weiterhin wird angenommen, daß beide Reagenzien denselben Reinheitsgrad besitzen, z. B. zu 0,1% verunreinigt sind. Dann ist im Anfang jeder Titration $x = y = 3$. Die Berechnung geht im Einzelnen aus den Werten der Tab. 1 hervor.

Tabelle 1.

% Cero (III)	Ce^{4+}/Ce^{3+}	x	ε	V
ca. 0,1	1000	+ 3	1,60 + 3 · 0,059	= 1,777
„ 1,0	100	+ 2	1,60 + 2 · 0,059	= 1,718
„ 10,0	10	+ 1	1,60 + 1 · 0,059	= 1,659
„ 50,0	1	± 0	1,60	= 1,60
„ 90,0	0,1	— 1	1,60 — 1 · 0,059	= 1,541
„ 99,0	0,01	— 2	1,60 — 2 · 0,059	= 1,482
„ 99,9	10^{-3}	— 3	1,60 — 3 · 0,059	= 1,423
„ 100,0	$7{,}9 \cdot 10^{-8}$	— 7,1	1,60 — 7,1 · 0,059	= 1,180

% Eisen (II)	Fe^{3+}/Fe^{2+}	y	ε	V
ca. 0	$10^{7,1}$	+ 7,1	0,76 + 7,1 · 0,059	= 1,180
„ 0,1	1000	+ 3	0,76 + 3 · 0,059	= 0,937
„ 1,0	100	+ 2	0,76 + 2 · 0,059	= 0,878
„ 10,0	10	+ 1	0,76 + 1 · 0,059	= 0,819
„ 50,0	1	± 0	0,76	= 0,76
„ 90,0	0,1	— 1	0,76 — 1 · 0,059	= 0,701
„ 99,0	0,01	— 2	0,76 — 2 · 0,059	= 0,642
„ 99,9	10^{-3}	— 3	0,76 — 3 · 0,059	= 0,583

Die Titration beginnt also mit einer Lösung von ca. 0,1% Cer(III)- neben 99,9% Cer(IV)-Ionen und einer solchen von 99,9% Eisen(II)- neben 0,1% Eisen(III)-Ionen. Die zugehörigen Potentiale sind 1,777 und 0,583 V. Im Laufe der Titration wächst der prozentuale Gehalt an Cer(III)- neben fallendem Gehalt an Cer(IV)-Ionen einerseits und fällt der Gehalt an Eisen(II)- neben steigendem Gehalt an Eisen(III)-Ionen. Die Bewegung der Potentiale ist durch die Pfeile am Rande der Tabelle angedeutet. Beide Potentiale bewegen sich aufeinander zu, sie sind entgegengesetzt gerichtet. Im Äquivalenzpunkt sind beide gleich: 1,18 V. Dieser Wert entspricht dem arithmetischen Mittel der beiden Normalpotentiale (1,60 + 0,76):2. Aus ihm wird das Konzentrationsverhältnis Ox:Red im Äquivalenzpunkt ermittelt, hier $7{,}9 \cdot 10^{-8}$.

Die Größe der Triebkräfte, $\Delta\varepsilon$, folgt aus dem Potentialgefälle bzw. -anstieg vom Beginn der Titration bis zum Äquivalenzpunkt. Sie beträgt im vorliegenden Beispiel:

$\Delta\varepsilon_{Ce}$ induzierend $= 1{,}777 - 1{,}180 = 0{,}597$ V und
$\Delta\varepsilon_{Fe}$ induziert $= 1{,}180 - 0{,}583 = 0{,}597$ V.

Die Triebkräfte sind gleich, ihr Verhältnis = 1.

Dies kommt auch in der graphischen Darstellung zum Ausdruck, siehe Abb. 1.

Die Kurve der Abb. 1 zeigt die Änderung des Potentials im prozentualen Fortschreiten der Reaktion. Es ist eine symmetrische Kurve, man kann den unteren Kurvenast durch Drehspiegelung mit dem oberen zur Deckung bringen.

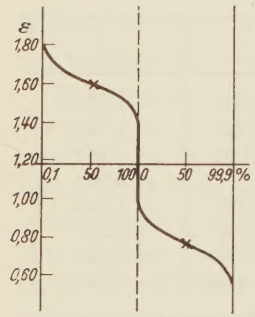


Abb. 1.

b) Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Eine Ermittlung der Einzelwerte ist nicht möglich, wohl aber die des Verhältnisses der beiden zueinander. Hierzu bediene man sich des Leistungsbegriffes. Die Leistung ist das Produkt aus der Reaktionsgeschwindigkeit und der Triebkraft [1c], sie muß zur Aufrechterhaltung der Energiebilanz in beiden Fällen die gleiche sein. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Cer(IV)-Ionen mit Rg_{Ce} und die der Eisen-Ionen mit Rg_{Fe} bezeichnet, so gilt:

$$\Delta\varepsilon_{Ce} \cdot Rg_{Ce} = \Delta\varepsilon_{Fe} \cdot Rg_{Fe}.$$

Da $\Delta\varepsilon_{Ce}/\Delta\varepsilon_{Fe}$ nach Obigem = 1 ist, so gilt dies auch für die Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. beide sind gleich.

c) Die Ermittlung der inneren Widerstände.

Das Verhältnis der inneren Widerstände ergibt sich aus dem Leistungsgesetz. Danach ist der innere Widerstand gleich dem Quotienten aus der Triebkraft und der Reaktionsgeschwindigkeit. Das Verhältnis ist also hier auch = 1.

2. Beispiel. Die elektrometrische Titration von Eisen(III)-Ionen durch Zinn(II)-Ionen.

a) Die Ermittlung der Triebkräfte.

Die Reaktionsdaten sind: $2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$ und ${}_0\varepsilon_{Fe} = 0{,}76$, ${}_0\varepsilon_{Sn} = 0{,}138$ V. Der Berechnung der Einzelpotentiale liegt wieder dieselbe allgemeine Gleichung zugrunde wie oben, doch ändert sich das Zinnpotential je Zehnerpotenz der Konzentration um 0,059/2 V. Im übrigen sind auch hier die Vereinfachungen die gleichen wie oben.

Der Verlauf der Potentiale geht aus Tab. 2 hervor.

Die Titration beginnt mit einer Lösung von ca. 0,1 % Eisen(II)- neben 99,9 % Eisen(III)-Ionen und 99,9 % Zinn(II)- neben 0,1 % Zinn(IV)-Ionen. Die Anfangspotentiale sind 0,937 und 0,050 V. Im Laufe der Titration wächst der prozentuale Gehalt an Eisen(II)- neben fallendem

Tabelle 2.

% Eisen (II)	Fe^{3+}/Fe^{2+}	x	ε	V
ca. 0,1	1000	+ 3	0,76 + 3 · 0,059	= 0,937
„ 1,0	100	+ 2	0,76 + 2 · 0,059	= 0,878
„ 10,0	10	+ 1	0,76 + 1 · 0,059	= 0,819
„ 50,0	1,0	± 0	0,76	= 0,76
„ 90,0	0,1	— 1	0,76 — 1 · 0,059	= 0,701
„ 99,0	10^{-2}	— 2	0,76 — 2 · 0,059	= 0,642
„ 99,9	10^{-3}	— 3	0,76 — 3 · 0,059	= 0,583
„ 100,0	10^{-7}	— 7	0,76 — 7 · 0,059	= 0,345

% Zinn (II)	Sn^{4+}/Sn^{2+}	y	ε	V
ca. 0	10^{+7}	+ 7	0,138 + 7 · 0,059/2	= 0,345
„ 0,1	1000	+ 3	0,138 + 3 · 0,059/2	= 0,227
„ 1,0	100	+ 2	0,138 + 2 · 0,059/2	= 0,197
„ 10,0	10	+ 1	0,138 + 1 · 0,059/2	= 0,167
„ 50,0	1	± 0	0,138	= 0,138
„ 90,0	0,1	— 1	0,138 — 1 · 0,059/2	= 0,108
„ 99,0	10^{-2}	— 2	0,138 — 2 · 0,059/2	= 0,079
„ 99,9	10^{-3}	— 3	0,138 — 3 · 0,059/2	= 0,050

Gehalt an Eisen(III)-Ionen einerseits und fällt der Gehalt an Zinn(II)-Ionen neben steigendem Gehalt an Zinn(IV)-Ionen. Beide Potentiale bewegen sich aufeinander zu, sie sind in dieser Bewegung entgegengesetzt gerichtet. Im Äquivalenzpunkt sind beide gleich, 0,345 V. Dieser Wert entspricht dem arithmetischen Mittel der beiden Normalpotentiale, (0,76 + 2 · 0,138):3. Aus ihm läßt sich das Konzentrationsverhältnis der beiden Redox-Formen im Äquivalenzpunkt berechnen. Es beträgt 10^{-7}.

Die Größe der Triebkräfte $\Delta\varepsilon$ folgt aus der Differenz der Potentiale: $\Delta\varepsilon$ induzierend = 0,937 — 0,345 und $\Delta\varepsilon$ induziert = 0,345 — 0,050. Ersteres = 0,592, letzteres = 0,295. Ihr Verhältnis = 2:1.

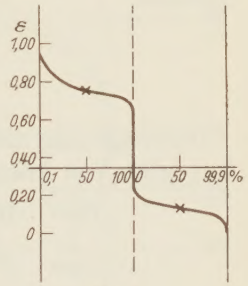


Abb. 2.

Dies kommt auch in der graphischen Darstellung zum Ausdruck (siehe die Abb. 2).

Es ist eine unsymmetrische Kurve, ihr linker Teil zeigt die induzierenden, ihr rechter die induzierten Spannungen.

b) Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Den Ausgleich für die Unterschiede der Triebkräfte bringen die Reaktionsgeschwindigkeiten; es ist die Leistung beider Teilvorgänge gleich, wenn Rg_{Sn} doppelt so groß ist wie Rg_{Fe}. Es ist: $Rg_{Sn} = 2\ Rg_{Fe}$.

c) Die Ermittlung der inneren Widerstände.

Für die Ermittlung des Verhältnisses dieser zueinander gilt wieder das Leistungsgesetz: Wi_{Fe}: $Wi_{Sn} = 4:1$.

Diskussion.

Diese Ganzzahligkeit der Verhältnisse der Reaktionsgrößen ist aber keineswegs eine zufällige. Im ersten Beispiel trifft auf jedes Ceratom *ein* Eisenatom im Transport von *einem* Elektron, im zweiten Beispiel kommen auf jedes Zinnatom *zwei* Eisenatome im Transport von *zwei* Elektronen. Ihre Ladungen vermitteln die Induktionen.

Es stehen also die Zahlenwerte der Reaktionsgrößen: der Triebkräfte, der Reaktionsgeschwindigkeiten und der inneren Widerstände des induzierenden und des induzierten Vorganges zueinander wie ganze Zahlen. Sie sind durch die stöchiometrischen Faktoren und die Ganzzahligkeit der Ladungseinheiten bedingt.

Beschleunigung durch induktive Kopplung.

a) Das Induktionsschema. Zur Darstellung der Induktionserscheinungen bei Redox-Reaktionen hat Verfasser[1b] folgendes Schema vorgeschlagen: die Stromrichtungen werden durch senkrecht, aber parallel verlaufende Pfeile ausgedrückt und die Ionensymbole so auf ihre Enden verteilt, daß jeweils die höheren Oxydationsstufen auf einer oberen und die niederen auf einer unteren Zeile liegen. So entstehen die folgenden Systeme:

$$\begin{array}{cc} Ce^{4+} & Fe^{3+} \\ \downarrow & \uparrow \\ Ce^{3+} & Fe^{2+} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{cc} Sn^{4+} & Fe^{3+} \\ \uparrow & \downarrow \\ Sn^{2+} & Fe^{2+}. \end{array}$$

Überträgt man diese Darstellungsweise auf den Fall der gleichzeitigen Oxydation von Arsenit- und Jod-Ion, so liegt folgende Anordnung nahe:

$$\begin{array}{cccc} Ce^{4+} & JO^- + 2\,H^+ & JO^- + 2\,H^+ & AsO_4^{3-} + 2\,H^+ \\ \downarrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ Ce^{3+} & J^- + H_2O & J^- + H_2O & AsO_3^{3-} + H_2O. \end{array}$$

Man wird leicht erkennen, daß die induktive Aufteilung eine Verdoppelung der mittleren Gruppe erheischt. Es liegen dann zwei Induktionen nebeneinander, welche heterogene Vorgänge miteinander verbinden, *heterogene Induktionen*. Man kann das System auch als zwei ineinander liegende Induktionen auffassen, und zwar eine *homogene in* einer heterogenen. Dann muß die innere die beschleunigende sein.

b) Die Ermittlung der Triebkräfte.

Für die beiden Induktionen Ce^{4+}/AsO_3^{3-} und Ce^{4+}/J^- kann man nach dem Beispiel 2 durchaus analoge Tabellen berechnen und aufstellen; es

genügt aber vollständig, wenn man sich auf die Angaben der Tab. 3 beschränkt, da sich zeigt, daß zwischen einzelnen Werten der beiden Vorgänge eine besondere Ganzzahligkeit besteht.

Tabelle 3.

Teilvorgang	%	Konzentrationsverhältnis	x, y, z	ε	V
Ce^{4+}/Ce^{3+}	90	0,1	$x = -1$	$1{,}60 - 1 \cdot 0{,}059$	$= 1{,}54$
AsO_3^{3-}/AsO_4^{3-}	10	10,0	$y = +1$	$0{,}49 + 1 \cdot 0{,}059/2$	$= 0{,}52$
J^-/JO^-	10	10,0	$z = +1$	$1{,}00 + 1 \cdot 0{,}059/2$	$= 1{,}03$

Wenn 90% Ce^{4+} reduziert sind, also $x = -1$ erreicht hat, so sind sowohl AsO_3^{3-} wie auch J^- zu 10% oxydiert, $y = 1$ und $z = 1$. Man erhält dann folgende $\Delta\varepsilon$-Werte:

$\Delta\varepsilon$ Ce/As induzierend $1{,}54 - 0{,}86 = 0{,}68$,
„ Ce/As induziert $0{,}86 - 0{,}52 = 0{,}34$,
„ Ce/J induzierend $1{,}54 - 1{,}20 = 0{,}34$ und
„ Ce/J induziert $1{,}20 - 1{,}03 = 0{,}17$.

Es besteht eine Ganzzahligkeit von 4:2:2:1, und es ist die induzierende Triebkraft Ce/J gleich derjenigen des induzierten Ce/As.

Stellt man diese Werte graphisch dar, so erhält man die Kurve der Abb. 3.

Die Abbildung zeigt die drei Normalpotentiale und die beiden Äquivalenzpotentiale in Anordnung nach fallender Spannung; man erkennt den Verlauf der beiden einzelnen Induktionen Ce/As und Ce/J, ihre Triebkräfte und deren Verhältnis zueinander (0,68/0,34 = 0,34/0,17). Die gemeinsamen Triebkräfte beginnen (siehe Tab. 3) bei 1,54 und zugleich bei 0,52, sie enden bei 1,03 V. Die ganze Kurve ist eine symmetrische, wie in Abb. 1, sie enthält ein neues, gemeinsames Äquivalenzpotential ε'' bei 1,03 V. Dies ist das arithmetische Mittel aus den drei Normalpotentialen (1,60 + 1,00 + 0,49):3 und folglich auch aus den beiden Einzel-Äquivalenzpotentialen (1,20 + 0,86):2.

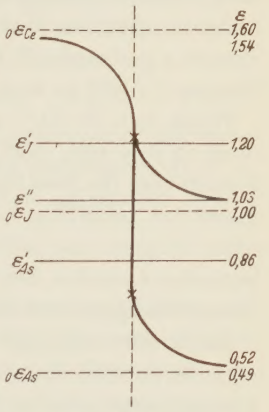


Abb. 3.

Die Triebkräfte des ganzen Vorganges Ce/As sind jetzt gleich 1,54 — 1,03 und 1,03 — 0,52 = 0,51. Folglich sind, wie in Beispiel 1, sowohl ihre Reaktionsgeschwindigkeiten als auch ihre inneren Widerstände gleich, ihr Verhältnis = 1.

Die Triebkraft des Paares J^-/JO^- verschwindet, denn seine Induktion beginnt bei ε''. Sein Konzentrationsverhältnis aber bleibt solange

erhalten als Ce^{4+} oxydierend und AsO_3^{3-} reduzierend wirken. Denn berechnet man das Konzentrationsverhältnis im Äquivalenzpunkt in bezug auf die *symmetrische* Kurve, so erhält man aus:

$$1{,}60 - x \cdot 0{,}059 = 1{,}03;\ x = 9{,}66,$$
$$0{,}49 + y \cdot 0{,}059 = 1{,}03;\ y = 9{,}15 \text{ und}$$
$$1{,}00 + z \cdot 0{,}059 = 1{,}03;\ z = 0{,}50.$$

Es bleibt also erstens eine bestimmtes Konzentrationsverhältnis J^-/JO^- erhalten, und zwar mit einem beträchtlich niedereren Wert seines Logarithmus als die beiden anderen, zweitens besteht im Äquivalenzpunkt Gleichheit der Konzentrationsverhältnisse wie auch in den beiden Beispielen (siehe Tab. 1 und 2) unter Vernachlässigung des Vorzeichens; $x = y + z$; und drittens verringert sich z von 1,0 auf 0,5.

Damit bleibt auch sein Potential erhalten, da $1{,}00 - 0{,}5 \cdot 0{,}059 = 1{,}00 - 1 \cdot 0{,}059/2 = 1{,}03$.

Für die Beurteilung der Werte x, y und z ist ferner wichtig, daß die Kurven der Abb. 1 und 2 einen Wendepunkt bei x bzw. $y = 0$ besitzen. In diesem Punkte haben die Reaktionen nicht nur die größte Kapazität, sondern auch die größte Reaktionsgeschwindigkeit und den kleinsten inneren Widerstand. Das gilt nicht nur für die Neutralisationsvorgänge bei den schwachen Säuren und die der Polarographie[1d], sondern offenbar auch für die Redox-Vorgänge ohne Elektroden. Hier, bei x, y und $z = 0$, ändert sich im Gegensatz zu allen früheren wie späteren Momenten des stofflichen Vorganges das Potential am geringsten. Dies gilt, wenn auch nicht im gleichen Maße, für die Werte $x = -1$, $y = 1$ und vor allen Dingen $z = 1$ und 0,5. Offenbar schwingen nun die beiden Elektronen des Paares J^-/JO^- in homogener Induktion gewissermaßen auf der Stelle.

Wenn nun J^-/JO^- am Vorgang Ce/As nicht beteiligt ist, so wirkt es doch in ihm mit, und zwar, wie wir wissen, beschleunigend. Wie aber kommt hier die Beschleunigung zustande? Man nennt Beschleunigungen dieser Art „stoffliche Induktionen unter Reaktionskopplung", sie ist aber nach Obigem eine einfache „induktive Kopplung" und möge als solche bezeichnet werden. Der Vorgang J^-/JO^- überträgt durch sie seine erhöhte Geschwindigkeit auf das Ganze.

Betrachtet man die Erscheinung von der Seite des inneren Widerstandes, so wird dieser stets um so größer, je mehr Ladungsträger aus der Lösung verschwinden, je mehr also die Reaktion sich ihrem Ende nähert. Danach müßte der innere Widerstand der Induktion Ce/As fortschreitend größer werden, während derjenige von J^-/JO^- mit seinem geringen Wert erhalten bliebe. Gemäß dem Leistungsgesetz verringert sich aber mit dem größeren Geschwindigkeitswert auch der des inneren Widerstands. Wie alle elektrischen Ströme stets den Weg des kleinsten Widerstandes nehmen, so also auch hier.

Der Wert von z bestimmt zusammen mit dem Normalpotential von J^-/JO^- nicht nur dasjenige des Äquivalenzpunktes, sondern auch die Geschwindigkeit bzw. den inneren Widerstand des ganzen Vorganges.

Wir haben somit im J^-/JO^--Paar einen Katalysator, der die typischen Merkmale eines solchen aufweist und im beschleunigten Vorgang enthalten ist, aber in ihm nicht verbraucht wird.

Man erkennt auch, warum die absolute Menge des zugesetzten Katalysators keinen Einfluß ausübt, da ja nur das Potential ausschlaggebend ist.

Schließlich wird das von Bray vermutete Normalpotential für J^-/JO^- bestätigt. Wenn $\Delta\varepsilon_{Ce/J}$ induzierend $= \Delta\varepsilon_{Ce/As}$ induziert ist, so sind: ${}_0\varepsilon_{Ce} - 1 \cdot 0{,}059 - [({}_0\varepsilon_{Ce} + 2 \cdot {}_0\varepsilon_J) : 3] = [({}_0\varepsilon_{Ce} + 2 \cdot {}_0\varepsilon_{As}) : 3] - {}_0\varepsilon_{As} - 0{,}059/2$. Daraus folgt: $2 \cdot {}_0\varepsilon_J = {}_0\varepsilon_{Ce} + {}_0\varepsilon_{As} - 3 \cdot 0{,}059/2$ oder

$$2 \cdot 1{,}00 = 1{,}60 + 0{,}49 - 0{,}0885.$$

Man sieht, daß das Normalpotential des Katalysators eng begrenzt ist und daß andere, wie die des Chlors und des Broms nicht in Betracht kommen.

Die Bilanz. An Stelle des obigen Induktionsschemas kann man auch folgende Gleichungen verwenden, und zwar nach dem allgemeinen Schema der Redox-Vorgänge:

1. $2\ Ce^{4+} + 2\ e \rightarrow 2\ Ce^{3+}$
2. $JO^- + 2\ H^+ + 2\ e \rightleftharpoons J^- + H_2O$
3. $AsO_3^{3-} + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2\ H^+ + 2\ e.$

1. und 3. verlaufen einsinnig, 2. dagegen ständig umkehrend. Zieht man die stöchiometrische und energetische Bilanz, so tritt 2. weder rechnerisch noch in der graphischen Darstellung in Erscheinung:

$$2\ Ce^{4+} + AsO_3^{3-} + H_2O + 2\ e = 2\ Ce^{3+} + AsO_4^{3-} + 2\ H^+ + 2\ e.$$

Gleichwohl wird durch 2. der Ablauf begünstigt. Dies kommt nur dann zum Ausdruck, wenn man den katalytischen Effekt berücksichtigt, d. h. die ganze Erscheinung nach ihrer in der Zeiteinheit geleisteten Arbeit bewertet.

Zusammenfassung.

Unter Anwendung des Leistungsgesetzes, des Leistungsbegriffes und der Gesetzmäßigkeiten der Induktion bei elektrischen Strömen wird am Beispiel der Arsenitoxydation durch Cer(IV)-Ionen in Gegenwart von Jod-Ionen gezeigt, daß durch Induktion allein eine Beschleunigung erreicht wird. Sie wird als „induktive Kopplung" bezeichnet. Diese ist nicht nur von den Normalpotentialen der Reaktionspartner, sondern auch von den Konzentrationsverhältnissen der Ox- zur Red-Form abhängig. Es werden die Reaktionsgrößen: Triebkraft, Reaktionsgeschwindigkeit und innerer Widerstand berechnet, wobei sich zeigt, daß diese beim Induktionsvorgang in ganzzahligen Verhältnissen zueinander stehen,

entsprechend den stöchiometrischen Faktoren und der Ganzzahligkeit der Ladungen.

Bei der Anwendung dieser Gesetzmäßigkeit auf zwei gleichzeitige Induktionen zeigt sich, daß der Induktionsvorgang für den Katalysator nicht fortschreitet, dieser aber mit seinem Konzentrationsverhältnis und seinem Potential konstant bleibt. Seine Geschwindigkeit bleibt bei der induktiven Kopplung die des ganzen Vorganges.

Die Gesetzmäßigkeiten gestatten es, das Normalpotential des Katalysators voraus zu berechnen bzw. ein angenommenes zu bestätigen und andere auszuschalten. Sie erklären auch, warum die absolute Menge des Katalysators keinen Einfluß hat.

In einer Bilanz der stöchiometrischen und energetischen Verhältnisse wird darauf verwiesen, daß man der Gesamtheit der Erscheinungen nur dann gerecht wird, wenn man den katalytischen Effekt berücksichtigt, d. h. die Reaktionen nicht nur nach ihrer „Genauigkeit", sondern auch nach der von ihnen in der Zeiteinheit geleisteten Arbeit bewertet.

Literatur.

[1] Schleicher, A.: diese Z. a) **135**, 258 (1952); b) **134**, 419 (1952); c) Dechema Monogr. **17**, 24 (1951); d) diese Z. **134**, 192 (1951). — [2] Bray, W. C.: Chem. Rev. **10**, 161 (1932). — [3] Kolthoff, I. M., u. R. S. Livingston: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **7**, 209 (1935); vgl. diese Z. **106**, 104 (1936); siehe auch Kolthoff, I. M., u. V. A. Stenger: „Volumetric analysis" I, New York 1942, S. 166 u. f. — [4] Lang, R.: Z. anorg. u. allg. Chem. **152**, 197 (1926); vgl. diese Z. **69**, 348 (1926); Gleu, K.: diese Z. **95**, 305 (1933).

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Templergraben 55.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität in Budapest.

Ein neuer Redoxindicator: das 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin (Variaminblau).

Von

Ladislaus Erdey und Andreas Bodor.

Mit 5 Textabbildungen.

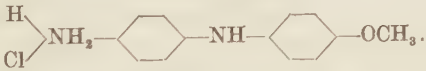
(Eingegangen am 9. Oktober 1952.)

Bei sämtlichen maßanalytischen Redoxverfahren, abgesehen von der Permanganometrie und der Jodometrie, ist eine stets wiederkehrende Schwierigkeit die Frage der Endpunktsindication. Bei einem Teil der bisher empfohlenen Redoxindicatoren erfolgt der Farbumschlag nur in sehr stark oxydierender Lösung, bei dem anderen Teil, wo der Umschlagspunkt unter dem Potential des Fe(II)/Fe(III)-Systems liegt, zeigt

sich der üble Fehler, daß diese Indicatoren in oxydierender, saurer Lösung leicht zerstört werden, wodurch ein beträchtlicher Indicatorfehler hervorgerufen wird.

Beim Gebrauch von Ascorbinsäure als reduzierender Maßlösung[1] standen wir ebenfalls immer vor der Schwierigkeit der Indicatorenfrage, welche wir bei jedem Bestimmungsverfahren fallweise zu lösen gezwungen waren. In keinem Fall konnten wir aber die bisher üblichen Redoxindicatoren mit Erfolg benützen. Auch das oft erwähnte 2,6-Dichlorphenolindophenol fanden wir zu ascorbinometrischen Titrationen nicht geeignet, da bei diesem ein gut wahrnehmbarer Farbumschlag nur bei sehr großer Indicatorkonzentration eintritt. Die Entfärbung der großen Indicatormenge bedarf aber schon einer wesentlichen Ascorbinsäuremenge, wodurch ein Fehler entsteht. Bei den ascorbinometrischen Titrationen würde theoretisch ein solcher Indicator entsprechen, welcher sowohl in stark sauren, als auch in schwach sauren Lösungen gleich gut anwendbar wäre. Demgemäß sollte sein Umschlagspotential in gleicher Weise vom p_H-Wert der Lösung abhängig sein, wie das Redoxpotential der Ascorbinsäure, und sein r_{H_2}-Wert sollte sich zwischen 20 und 25 bewegen. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte untersuchten wir die Eignung zahlreicher, zur Indication bisher nicht empfohlener Verbindungen der Diphenylamingruppe. Wir fanden schließlich, daß das Hydrochlorid des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins den geforderten Bedingungen gut entspricht. Etwas weniger gut geeignet ist nach unseren Versuchen das Hydrochlorid des 4-Amino-4′-äthoxy-diphenylamins.

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin mit Eisen(III)-salzen eine blaue Färbung gibt[2]. Die Verbindung findet in der Textilfärberei als ein in die Naphthol-AS-Reihe gehörender Farbstoff Anwendung und wird dazu in großer Menge und ziemlich billig hergestellt. Die einzelnen Fabriken bringen den Farbstoff unter verschiedenen Namen auf den Markt, meistens wird er aber Variaminblau B-Base genannt. Seiner Strukturformel nach ist der Stoff eine Diphenylaminverbindung, bei welcher in para-Stellung eine mit Salzsäure neutralisierte Aminogruppe liegt:



Die Handelsware ist ein grünlichblaues, eventuell auch violettstichiges, wasserlösliches Pulver. Zur Herstellung der Lösung empfehlen wir, den Stoff mit wenig Wasser in einem Porzellanmörser gründlich zu verreiben, dann mehr Wasser zuzugeben und endlich unter Umrühren zu erwärmen. Die unlöslichen Verunreinigungen werden abfiltriert. Zu unseren Versuchen verwendeten wir eine 1 oder 0,2%ige Lösung, welche täglich frisch bereitet wurde. Dies war deswegen notwendig, weil unser

erstes Präparat ein versuchstechnisches Erzeugnis war, dessen anfängliche grüne Farbe beim Stehen, wahrscheinlich infolge Oxydation blau wurde, wobei sich auch ein Oxydationsprodukt ausschied. Löste man das unreine 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin in 0,1 n Salzsäure, so konnte man die Oxydation verhindern. Bei dem später erhaltenen, besseren und reineren Präparat erfolgte der Oxydationsvorgang nicht. Das Präparat löste sich mit blauer Farbe und behielt sie unverändert bei.

Eine Variaminblau-Indicatorlösung kann also folgendermaßen hergestellt werden: *Man verreibt 1 g handelsübliche Variaminblau B-Base mit wenig destilliertem Wasser in einem Porzellanmörser, verdünnt dann mit destilliertem Wasser oder 0,1 n Salzsäure auf 100 ml und filtriert durch ein Faltenfilter. Von der 1%igen Indicatorlösung verwendet man 0,1 bis 0,2 ml für 100 ml der zu titrierenden Lösung.*

Das Umschlagspotential und seine p_H-Abhängigkeit ($r_{H_{\frac{1}{2}}}$-Wert).

Wir betrachteten jenes Redoxpotential als das Umschlagspotential, in dessen Nähe sich die Extinktion der Indicatorlösung in größtem Maße änderte.

Zur Messung des Redoxpotentials und der Wasserstoff-Ionenkonzentration benutzten wir das p_H-Meter Metrohm Typ 157, welches vorher mit einem Weston-Normalelement kontrolliert wurde. Um den durch Farbänderung hervorgerufenen Fehler zu vermeiden, führten wir jede Bestimmung mit einer frisch bereiteten Lösung aus. Als Elektroden dienten bei Messung des Redoxpotentials die gesättigte Kalomelbezugselektrode und eine glatte Platinindicatorelektrode. Die p_H-Messung erfolgte mit einer Glaselektrode gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Die Extinktion wurde mit dem Pulfrich-Photometer abgelesen. Vorversuche zeigten, daß das Extinktionsmaximum im Bereich des Filters S 53 liegt; von einigen Bestimmungen abgesehen, in welchen wir auch die Extinktionskurve aufnahmen, benützten wir dieses Filter.

Als Redoxpuffergemische gebrauchten wir bei p_H 0 bis p_H 4 Eisen(III)-Eisen(II)-salzlösungen, bei p_H 6 eine Jod-Jodidion-Lösung. Als p_H-Pufferlösungen dienten bei p_H 0, 1 und 2 jeweils Salz- bzw. Schwefelsäure, bei p_H 4 und 6 Acetatpuffergemische.

Wir bestimmten das Umschlagspotential z. B. bei p_H 2 auf folgende Art. Eine 0,1 n salzsaure 0,1 n Eisen(III)-chloridlösung wurde auf das Zehnfache verdünnt, wodurch sie in bezug auf Salzsäure und auf Eisen(III)-chlorid 0,01 normal wurde. Ebenso bereiteten wir aus einer 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung eine in bezug auf Säure- und Eisen(II)-gehalt 0,01 n Lösung. Von diesen Lösungen vermischten wir verschiedene Mengen zu dem Volumen 95 ml und fügten dann noch 5 ml 0,2%ige 4-Amino-4′-methoxy-diphenylaminlösung zu. Nach Schütteln maßen wir bei 20° C die Extinktion, das Redoxpotential und den p_H-Wert der Lösung. Die so erhaltenen Resultate faßt Tab. 1 zusammen.

Man entnimmt aus der Tabelle, daß der Indicator bei p_H 2 bis 520 mV farblos, also noch nicht oxydiert ist. Über 520 mV erscheint eine blaue Farbe, die den Beginn der Oxydation andeutet. In der Nähe von 600 mV

geht die Farbe dann ins Violette über. Das Erscheinen der Farbe ist gut definiert und selbst in einer ziemlich stark gefärbten Lösung deutlich bemerkbar.

Tabelle 1.

Im Gemisch befindliche Milliliter 0,01 n Lösung		p_H-Wert der Lösung	Gemessenes Redoxpotential der Lösung in mV bezogen auf		Extinktionskoeffizient der Lösung		Farbe der Lösung
			gesättigte Hg_2Cl_2-Elektrode	normale Wasserstoff-Elektrode	sofort	nach 1 Std	
$FeSO_4$	$FeCl_3$						
95,0	—	2,0	265	510	0,007	0,007	farblos
94,9	0,1	2,0	277	522	0,025	0,027	hellblau
94,5	0,5	2,0	300	545	0,096	0,102	blau
93,0	2,0	2,0	330	575	0,540	0,381	dunkelblau
90,0	5,0	2,0	350	595	1,68	0,380	violett-dunkelblau
80,0	15,0	2,0	383	628	4,64	0,105	violett-dunkelblau
47,5	47,5	2,0	452	697	4,17	0,152	dunkelrot
—	95,0	2,1	560	805	4,30	1,02	dunkelrot

Mit Hilfe der in Tab. 1 angegebenen Extinktionswerte zeichneten wir die Abb. 1, welche den Zusammenhang der Extinktion mit dem Redoxpotential anschaulich darstellt. Bei p_H 2 erfolgt die größte Extinktionsänderung in der Nähe von 600 mV. *Das Umschlagspotential des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins liegt also bei der Wasserstoffionenkonzentration 10^{-2} bei 600* mV. Die vollständige Oxydation des Indicators erfolgt in engen Redoxpotentialgrenzen. Aus der Ausdehnung dieses Redoxgebietes können wir annähernd die Zahl der an dem Oxydationsvorgang des Indicators beteiligten Elektronen bestimmen. Bei diesen Reaktionen, welche nach der allgemeinen Gleichung:

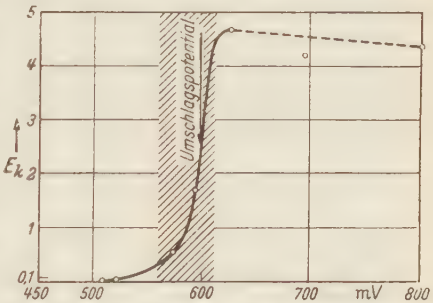


Abb. 1. Das Umschlagspotential des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins bei p_H 2.

$$\text{Indicator}_{red.} \rightleftarrows \text{Indicator}_{ox.} + n\,e$$

ablaufen, ist die Gleichung

$$E = E_o + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{ox.}]}{[\text{Ind}_{red.}]}$$

anwendbar.

Ist die Hälfte des Indicators oxydiert, also $[\text{Ind}_{ox.}] = [\text{Ind}_{red.}]$, so ist die Extinktion der Lösung nur die Hälfte der bei vollständiger Oxydation gemessenen Extinktion. Das Umschlagspotential ist in diesem

Falle mit dem Redoxpotential des 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamins gleich. Bei dem Verhältnis 1:10 zugunsten der reduzierten Form, ist die Extinktion der Lösung ein Zehntel der maximalen Extinktion, während das Redoxpotential um $\frac{0{,}059}{n}$ niedriger als E_o ist. Beim Verhältnis 10:1 zugunsten der oxydierten Form ist die Extinktion ungefähr neun Zehntel des bei vollständiger Oxydation erhaltenen Wertes; das Redoxpotential ist in diesem Falle um $\frac{0{,}059}{n}$ höher als E_o.

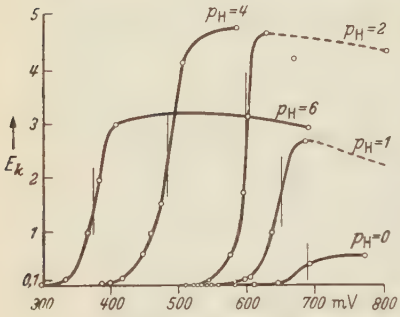


Abb. 2. Die Umschlagspotentiale des 4-Amino-4'-methoxy-diphenylamins zwischen p_H 0 und p_H 6.

Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß bei $E_o = 0{,}600$ V beim ersten (ox-red 1:10) Verhältnis $E = 0{,}560$ V, beim zweiten Verhältnis (ox-red 10:1) $E = 0{,}620$ V ist. Man kann nun die Gleichung

$$2.\ \frac{0\,059}{n} = 0{,}620 - 0{,}560 = 0{,}060$$

aufstellen. *An dem Redoxvorgang des Indicators sind also 2 Elektronen beteiligt.*

Den Wert des Umschlagpotentials bestimmten wir nach obigem Verfahren auch bei den p_H-Werten 0, 1, 4 und 6. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Abb. 2. Es ist bemerkenswert, daß die bei verschiedenen p_H-Werten aufgenommenen Kurven nicht das gleiche Maximum haben. Diese Erscheinung deutet darauf hin, daß sich, abhängig vom p_H-Wert, neben der Oxydation des Indicators auch andere, die Farbe beeinflussende Vorgänge abspielen.

Tabelle 2.

p_H	0	1	2	4	6
Umschlagspotential V . .	0,690	0,652	0,600	0,484	0,374
Auf eine p_H-Einheit entfall. Redoxpotential-Verschiebung V	0,038	0,052	0,058	0,055	
Aus dem Umschlagspotential errechnet. $r_{H\frac{1}{2}}$-Wert .	23,8	24,5	24,7	24,7	24,9

In der dritten Reihe der Tab. 2 sind die Änderungen des Redoxpotentials eingetragen, die der Erhöhung des p_H-Wertes um eine Stufe entsprechen. Abgesehen von der ersten Zahl liegen diese Änderungen bei annähernd 58 mV. Daraus folgt, daß *je Molekül des Indicators 2 Protonen an dem Oxydationsvorgang beteiligt sind.* Aus dem E_o-Wert der Umschlagspotentiale (in mV) berechneten wir die $r_{H\frac{1}{2}}$-Werte mit Hilfe folgender Gleichung:

$$r_{H\frac{1}{2}} = \frac{E_o + 58{,}1 \cdot p_H}{28{,}0}.$$

Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, liegen diese Werte, wieder abgesehen vom ersten, in guter Übereinstimmung bei 24,7. Der r_{H_2}-Wert des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins ist also kleiner als jener der bisher angewendeten Indicatoren der Diphenylamingruppe. Dies erlaubt die Anwendung von Variaminblau bei reduktometrischen Bestimmungen auch weniger stark oxydierender Stoffe.

Wir nahmen bei p_H 2 auch die Absorptionskurven der zwischen den Redoxpotentialen 545 und 800 mV entstehenden farbigen Lösungen auf,

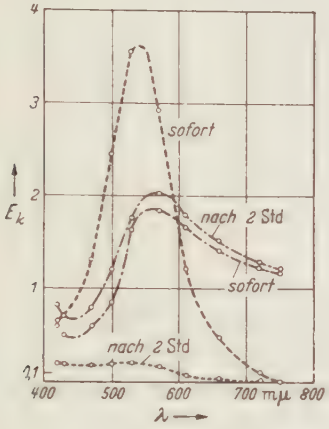


Abb. 3.

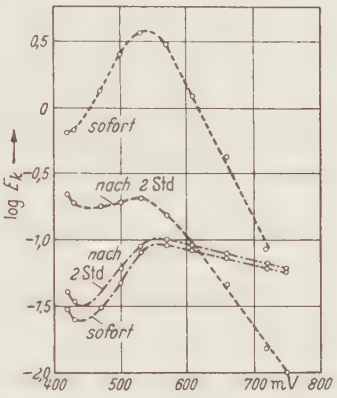


Abb. 4.

Abb. 3. Die Farbenkurven des blauen und roten Oxydationsproduktes von 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin bei p_H 2 unmittelbar nach der Oxydation und nach 2stündigem Stehen. Voll ausgezogene Kurven: blaues Oxydationsprodukt; gestrichelte Kurven: rotes Oxydationsprodukt. Das E_K des blauen Produktes zeigt in der Abbildung zwanzigfachen Wert.

Abb. 4. Die „typischen Fallkurven" des blauen und roten Oxydationsproduktes von 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin bei p_H 2, gezeichnet auf Grund der Versuche in Abb. 3.

und zwar sofort und nach zweistündigem Stehen. Die Ergebnisse zeigt Abb. 3. Daraus ist zu ersehen, daß die bei höherem Redoxpotential erscheinende rote Lösung bei 530 mμ ihr Absorptionsmaximum hat, während das Maximum der bei niedrigerem Redoxpotential entstehenden blauen Lösung bei 570 mμ liegt. Die zwei Kurven haben keine Ähnlichkeit miteinander. Die rote Lösung wurde in zwei Stunden fast völlig farblos, während die blaue ihre Farbe praktisch überhaupt nicht änderte. Wir nehmen an, daß die zwei verschiedenen Farben auch zwei verschiedenen Oxydationsprodukten zugehören, deren Entstehen von der Stärke der Oxydation abhängt. Die nähere Betrachtung der Abb. 4 bekräftigt diese Annahme. Bei schwächerer Oxydation entsteht nämlich das blaue Produkt, welches stabil ist. Die sofort und nach 2 Stunden aufgenommenen typischen Farbkurven fallen praktisch zusammen. Bei starker Oxydation entsteht dagegen das rote Produkt,

welches aus mehreren Komponenten verschiedener Beständigkeit besteht. Der Verlauf der Farbenkurve nach zweiStunden ist ganz verschieden von dem Verlauf der sofort aufgenommenen Kurve.

Die verschiedene Farbenbeständigkeit und das abweichende Verhalten gegen Reduktionsmittel von solchen Variaminblaulösungen, welche mit Lösungen verschiedener Redoxpotentiale vermischt wurden, entsprechen auch der Annahme, daß hier wenigstens zweierlei Oxydationsprodukte entstehen müssen. Bei p_H 2 entsteht in Lösungen, deren Redoxpotential geringer als 575 mV ist, das blaue Produkt allein. In stärker oxydierenden Lösungen entsteht das rote Produkt. Die blaue Lösung kann man auch nach einigen Stunden schnell zu farbloser Lösung reduzieren. Nach mehrtägigem Stehen aber entfärbt sie sich und nimmt ihre Farbe auch bei starker Oxydation nicht wieder auf. Die rote Lösung kann man zwar auch noch, aber schon wesentlich langsamer umkehrbar reduzieren. Nach mehreren Stunden entfärbt sie sich auch schon in oxydierenden Lösungen. Stark oxydierende Mittel entfärben sie in 20—40 min endgültig.

Mechanismus des Indicatoroxydationsvorganges.

Unserer Meinung nach entsteht die chromophore chinoide Struktur bei der Oxydation des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins nicht über Benzidin — wie bei der Oxydation des Diphenylamins —, sondern unmittelbar in einer Phenylgruppe:

Diese Vorstellung wird durch unsere schon erwähnte Erfahrung unterstützt, daß an dem Redoxvorgang zwei Elektronen und zwei Protonen beteiligt sind. Wir nehmen an, daß dieses Chinoid sich mit roter Farbe löst. Wir können aber bisher keine Erklärung betreffend das Entstehen des blauen Produktes geben. Wahrscheinlich bilden die Reduktionsform und das Oxydationsprodukt eine semichinoide Molekularverbindung, die eine tiefere Färbung besitzt als die Komponenten.

Anwendungsgebiet des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins.

Bei der Messung der r_{H_2}-Werte des Indicators erwähnten wir schon, daß der Indicator zwischen p_H 0 und 6 gut brauchbar ist. Die folgenden Versuche bestätigen, daß er im p_H-Bereich 6—7 noch eben, bei höherem p_H-Wert aber schon nicht anwendbar ist. Wir lösten Ascorbinsäure in verschiedenen Puffergemischen von p_H 5,70—7,23 und titrierten mit frisch hergestellter NaOCl-Lösung (Tab. 3). Bei p_H 5,70 zeigt der Indicator noch gut den Endpunkt. Zwar erscheint in der schwach grünen

Lösung an der Eintropfstelle der zu oxydierenden Titrierlösung die rotviolette Farbe der zweiten Oxydationsstufe des Indicators, sie verschwindet aber schnell.

Tabelle 3.

p_H-Wert der Lösung	Auf 5,0 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung verbrauchte NaOCl-Lösung in ml	Bemerkung
5,70	38,00	Der Umschlag ist wahrnehmbar: Hellgrün → blau (umkehrbar)
6,25	38,65	Der Umschlag ist nur schwer wahrnehmbar: Hellgrün → bläulich grau (umkehrbar)
6,72	37,95	Der Umschlag ist sehr schwer wahrnehmbar: Hellgrün → grau (rasche Zerstörung)
7,23	—	Es ist kein Farbumschlag zu beobachten. Die hellgrüne Lösung geht stufenweise in orangegelb über.

Beim ersten überschüssigen Tropfen der Maßlösung wird die Lösung blau. Fügt man dann weiter Maßlösung hinzu, so erscheint die rote Farbe. Bei p_H 6,25 ist der Titrationsverlauf der gleiche, die Umschlagsfarbe ist aber bläulich-grau. Bei p_H 6,72 konnten wir den Endpunkt schon sehr schwer beobachten, da der Übergang vom Hellgrün ins Graue nicht scharf ist. Bei p_H 7,23 war überhaupt kein Endpunkt mehr wahrzunehmen. Die grüne Lösung wurde allmählich orangegelb und endlich rot.

Das 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin kann man also in sauren Lösungen gut als Redoxindicator benützen. Bei p_H 6—7 ist der Übergang schon schwer wahrnehmbar. Über p_H 7 versagt der Indicator.

Untersuchungen mit anderen Verbindungen der Diphenylamingruppe.

Wir untersuchten mehrere 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin-Erzeugnisse verschiedener Herkunft und fanden, daß sie alle die gleichen Redoxindicatoreigenschaften haben. Ähnliche Eigenschaften hat auch das 4-Amino-4′-äthoxy-diphenylamin, nur ist seine Farbstärke geringer und die Farbe ist weniger stabil. Verschiedene Fabrikate der Äthoxyverbindung hatten nicht die gleichen Umschlagspotentiale (Abb. 5). Ihre

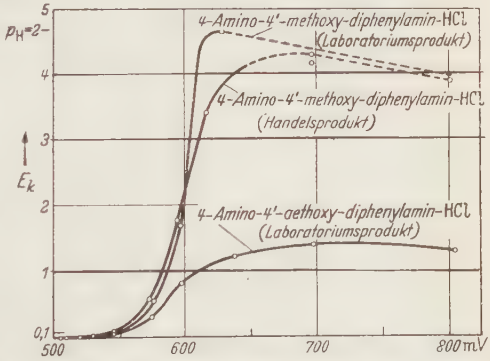


Abb. 5. Umschlagspotentiale bei p_H 2.

$r_{H_{\frac{1}{2}}}$-Werte liegen zwischen 24,5 und 25,0. Das diazotierte Salz des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins, das sogenannte Variaminblau B-Salz hat keine Indicatoreigenschaften, weil es keine freie Aminogruppe besitzt.

Praktische Anwendungsmöglichkeiten.

Das Umschlagspotential des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins liegt bei p_H 0 um 0,1—0,2 V niedriger als jenes der bisher zur Indication benutzten Diphenylaminderivate. Mit Erhöhen des p_H-Wertes erreicht man ein noch kleineres Potential. Bei p_H 6 befindet es sich schon unter 0,4 V. Der Farbstoff zeigt, wie angegeben, in saurem Gebiet bis etwa p_H 6 gute Indicatoreigenschaften. Diese Gegebenheiten sichern ihm eine breite Anwendungsmöglichkeit.

Wir wendeten ihn zuerst bei unseren schon ausgearbeiteten ascorbinometrischen Verfahren an, welche bis jetzt nur mit gelegentlichen Indicatoren oder potentiometrisch ausführbar waren. Bei der ascorbinometrischen Titration von Eisen(III)-salzen, zu welcher wir Kaliumthiocyanat als Indicator empfohlen haben[3], ist der Endpunkt mit 0,2 ml 1%iger Variaminblaulösung viel besser und exakter erkennbar. Es ist ratsam, den Indicator erst in der Nähe des Endpunktes zur Lösung zuzufügen, da die stark oxydierende Lösung den Indicator ein wenig zerstört. Vor dem Endpunkt erwärme man die Lösung auf 40—50° C, um die Reaktion zu beschleunigen. Die in Tab. 4 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Genauigkeit beider Indicationen nahezu die gleiche ist, der Gebrauch von Variaminblau ist aber viel bequemer als der von Rhodanid.

Tabelle 4.

Angewandt etwa 0,1 n $FeCl_3$-Lösung ml	Verbrauchte 0,1 n Ascorbinsäure in ml bei	
	Endpunktsindication mit KSCN	Endpunktsindication mit Variaminblau
20,00	16,91	16,86
	16,90	16,86
	16,90	16,85
	16,90	16,87
	16,83	16,85
	16,88	16,84
	Mittelwert: 16,89	Mittelwert: 16,86

Wir bemühen uns, mit Hilfe des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins weitere reduktometrische Bestimmungen mit Ascorbinsäuremaßlösung auszuarbeiten. Man kann z. B. Chromat mit Ascorbinsäure titrieren. Neben der grünen Farbe der entstehenden Chromisalze ist das Verschwinden der blauen Farbe des Indicators deutlich zu erkennen. Es gelang uns ferner, das fünfwertige Vanadin mit Ascorbinsäure ziemlich

genau zu titrieren. Neben der hellblauen Farbe der entstehenden Vanadin (IV)-verbindung kann man das Verschwinden der dunkelblauen Indicatorfarbe gut beobachten.

Weitere Versuche zeigten, daß der Indicator zur direkten maßanalytischen Bestimmung von Silber-, Gold- und Platinsalzen benutzt werden kann. Diese Salze oxydieren den Indicator. Ascorbinsäure reduziert die Salze zu den fein verteilten Metallen, im Endpunkt der Reaktionen verschwindet die Indicatorfarbe.

Natürlich ist das Variaminblau auch bei dem größten Teil der reduktometrischen Verfahren gut anwendbar, z. B. bei Bestimmungen mit $TiCl_3$, $CrSO_4$, $SnCl_2$. Das fünfwertige Vanadin kann man auch mit Eisen(II)-sulfatmaßlösung in Anwesenheit von Variaminblau als Indicator direkt titrieren. Wir arbeiten an weiteren Verfahren mit Eisen(II)-sulfat als Maßlösung und 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin als Indicator, bei welchen die Eisen(II)-sulfatlösung mit Hilfe einer Reduktorbürette stabilisiert wird.

Das Variaminblau ist als Indicator auch bei jodometrischen Verfahren anwendbar. Vergleicht man die p_H-Abhängigkeit des Normalpotentials des Jod/Jodid-Systems und des Variaminblaus, so ist es klar, daß das Jod den Indicator oberhalb p_H 2 oxydieren kann. Nach unseren Versuchen eignet sich Variaminblau als Indicator für alle jodometrischen Verfahren, die zwischen p_H 2 und 6 ausführbar sind. Mit Acetatpuffer kann man das schwachsaure Milieu schnell bereiten. Der Indicatorvorgang ist vollständig reversibel und sowohl zur Jod- als auch zur Jodidbestimmung geeignet.

Auch für oxydimetrische Verfahren ist Variaminblau gut brauchbar. Statt der Kaliumjodidstärkeindication, welche bei Bestimmungen mit Chloramin T[4] bisher allgemein angewendet wurde, kann man 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin noch in 0,01 n Lösungen zur Endpunktsanzeige gut benützen.

Tabelle 5.

Vorgelegt ml etwa 0,1 n $FeSO_4$-Lösung	Verbraucht ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung Art der Endpunktsindication: potentiometrisch	mit Variaminblau	mit Diphenylamin
20,00	21,45	21,44	21,60
	21,45	21,42	21,62
	21,43	21,44	21,60

Sehr befriedigende Ergebnisse erhielten wir bei Eisenbestimmungen mit Dichromat. Zwecks Bindung des Fe(III)-Ions gaben wir Kaliumfluorid zur Lösung. Tab. 5 vergleicht die mit potentiometrischer Indication erhaltenen Ergebnisse mit den Resultaten der Titrationen, bei

welchen Diphenylamin und 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin zur Endpunktsanzeige angewendet wurden. Man erkennt, daß bei den potentiometrischen und den mit Variaminblau ausgeführten Bestimmungen übereinstimmende Werte erhalten wurden, während Diphenylamin ein wenig höhere Ergebnisse lieferte. Wir führen dies auf den Indicatorfehler des Diphenylamins zurück.

Die Ergebnisse von cerimetrischen Bestimmungen mit Variaminblau sind auch befriedigend.

Zur Ascorbinsäurebestimmung mit 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin als Indicator ist außer der schon oben genannten Eisen(III)-chloridlösung auch Chloraminlösung als Maßflüssigkeit gut geeignet. Die Bestimmungen sind noch in 0,01 n Lösung gut ausführbar. Man kann auf diese Art den Vitamin C-Gehalt von Obstsäften, Pflanzen, Lebensmitteln, sogar von Organen zuverlässig und einfach bestimmen.

Wir hoffen in Kürze die Einzelheiten der erwähnten neueren ascorbinometrischen und sonstigen maßanalytischen Verfahren mit Hilfe des 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamins veröffentlichen zu können.

Wir danken Frau Dr. Katalin Vigh für ihre wertvolle Mithilfe bei unseren Untersuchungen.

Zusammenfassung.

Das 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin ist nach den durchgeführten Versuchen ein gut anwendbarer reversibler Redoxindicator. Die oxydierten Formen des Indicators haben blaue oder rote Farbe. Das reduzierte Produkt ist farblos. Sehr starke Oxydationsmittel zerstören den Farbstoff bei längerer Einwirkung. Das Umschlagspotential ist vom p_H-Wert der Lösung abhängig. Bei p_H 0 ist es 690 mV, bei p_H 6 375 mV, bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode. Der $r_{H_{\frac{1}{2}}}$-Wert ist durchschnittlich 24,7. Es wird angenommen, daß die bei der Oxydation auftretende Farbe durch eine in einem Benzolring entstandene chinoide Struktur verursacht wird.

Der Indicator ist wasserlöslich; zu einer Bestimmung wendet man 0,1—0,2 ml seiner 1%igen Lösung an. Seine ausgedehnte Anwendungsmöglichkeit wird kurz erörtert.

Literatur.

[1] Vgl. diese Z. **133**, 265 (1951); **134**, 22, 412 (1951/52); **136**, 109 (1952). — [2] Beilstein: Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. IV, 584 (1899). — [3] Erdey, L., u. E. Bodor: Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952); vgl. diese Z. **137**, 293 (1952). — [4] Noll, A.: Chemiker-Ztg. **48**, 845 (1924); vgl. diese Z. **67**, 411 (1925/26).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest XI, Gellért-tér 4 (Ungarn).

Aus dem Institut für Physiologie und Ernährung der Tiere der Universität München
(Vorstand: Prof. Dr. Dr. Johs. Brüggemann).

Zur Methodik der Bestimmung der Vitamine A und D sowie des β-Carotins mit Metallhalogeniden II.

Allgemeine meßtechnische Grundlagen der Vitamin A-Metallhalogenid-Methoden.

Von
Johannes Brüggemann, Walther Krauss und Jürgen Tiews.

Mit 12 Textabbildungen.

(Eingegangen am 28. Oktober 1952.)

In der ersten Mitteilung[1] haben wir im Anschluß an die Versuche, die die alleinige Beteiligung von $SbCl_5$ an der Carr-Price-Reaktion nachwiesen[2], ein Verfahren zur Bestimmung von Vitamin A und D angegeben, das auf der Verwendung eines diphasischen Systems beruht, wobei eine meßtechnisch günstige Stabilisierung der blauen Farbe eintrat.

Bei der Verwendung des diphasischen Systems, z. B. mit $SbCl_5$ als Halogenid, ergaben sich unter Umständen im biologischen Material Schwierigkeiten durch die Anwesenheit störender Substanzen, die auch nach der vorbereitenden Behandlung noch vorhanden sein können und die z. B. die Oberflächenspannung der Reagenströpfchen derart herabsetzen, daß eine Ausschwemmung des Reagenses in die Chloroformphase erfolgt. Hierdurch läuft die Reaktion in unkontrollierbarer Weise teils an den Reagenströpfchen, teils in der homogenen Phase ab, wodurch die Bestimmung bedeutend erschwert ist.

Eine Beseitigung dieser ihrer Natur nach unbekannten Substanzen, die nur in geringer Menge vorzuliegen brauchen, würde ein umständliches Verfahren notwendig machen, bei dem der Erfolg durchaus problematisch ist.

Wir gingen in solchen Fällen wieder zu einem einphasischen System über, bei dem wir durch geeignete Maßnahmen, wie sie früher beschrieben wurden[2], das Reagens $SbCl_5$ oder auch $FeCl_3$ sofort in die Chloroformphase ausschwemmten, wobei wir den üblichen Abfall der Extinktion in Kauf nahmen. Auch hierbei bleibt die größere Empfindlichkeit der Methode erhalten, da nur kleinste Reagensvolumina benötigt werden.

Der Versuch, diesen Abfall und damit auch den Einfluß von Störsubstanzen, die ihn katalysieren oder auch inhibieren können, durch Anwendung von Ionenketteninhibitoren zu beschränken, schlug fehl. Es ergab sich hierbei z. B. unter Verwendung von Trimethylamin nur eine geringe Verzögerung des Farbabfalles. Der geringe Erfolg wird jedoch verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Inhibierung von Ionenketten der Ausfall eines Kettenträgers eine große Anzahl von Molekülen

an der Reaktion hindert, während bei unserer Reaktion höchstens 2 Moleküle beeinflußt werden können. Es gelingt nicht, die Vitamin A-Kationen soweit zu stabilisieren, daß praktisch alle für die Weiterreaktion ausfallen.

Wir mußten daher mit der Beeinflussung des Abfalles durch Störstoffe rechnen. Schon B. P. Müller[3] bemerkte den Einfluß störender Substanzen auf die Messung, war aber der Meinung, daß die Farbbildung gehemmt würde, was wenig wahrscheinlich ist. Die Beschleunigung des Farbabfalles durch diese Substanzen wurde von ihm nicht diskutiert. Die von ihm zur Beseitigung dieser Substanzen vorgeschlagene chromatographische Trennung erscheint jedoch nicht vollkommen sicher, da keine Möglichkeit besteht, festzustellen, ob die ihrer Natur nach unbekannten Stoffe quantitativ oder überhaupt entfernt werden können und ob man die Ergebnisse eines Materials auf ein anderes selbst der gleichen Art ohne weiteres übertragen kann.

Es kommt als erschwerend noch hinzu, daß die colorimetrische Auswertung der Farbkomplexe je nach Derivat (z. B. Vit. A-Alkohol, -Acetat, -Palmitat usw.) ebenfalls zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann, weil der zeitliche Verlauf des Extinktionsabfalles nach unseren Messungen eine Funktion des Aufbaues der Verbindung sein dürfte und man auch bei einer Verseifung, also Überführung in den einheitlichen Vitamin A-Alkohol, bei sehr geringen Konzentrationen nicht ohne weiteres erkennen kann, ob die Verseifung eine vollständige ist.

Allgemeiner Teil.

Wegen des komplizierten Vorganges und der zu erwartenden störenden Einflüsse erscheint es zweckmäßig, die Grundlagen der ganzen Methodik im einphasischen System einmal kritisch zu diskutieren, um Anhaltspunkte für eine zweckmäßige Gestaltung der Meßmethodik zu gewinnen, noch dazu, weil dies prinzipiell von Bedeutung für alle colorimetrischen Auswertungsverfahren sein kann, die mit einem schnell veränderlichen und durch sekundäre Reaktionen beeinflußbaren Farbvorgang arbeiten.

Es ist erstaunlich, daß man eine Reaktion, die mit einem so schnellen und durch Fremdstoffe sowie die Struktur der Derivate so beeinflußbaren Farbabfall verknüpft ist, zur quantitativen Bestimmung einer Substanz heranzieht. Nur wenn es gelingt, die Extinktion innerhalb der ersten Sekunden der Reaktion zu messen*, wie es öfters versucht wird[4], was aber durch die notwendigen Manipulationen nur schwer reproduzierbar ist, kann man ohne besondere Maßnahmen damit rechnen, daß der Farbabfall und damit die störenden Substanzen keinen allzu großen Einfluß auf die Bestimmung ausüben.

* Dies ist überhaupt nur mit einem direkt die Extinktion anzeigenden elektr. Gerät möglich.

Prinzipiell ist die Anwendung einer Eichkurve bei einer Reaktion unter Verwendung irgendeiner Meßzeit innerhalb des Abfalles nur unter der stillschweigenden Annahme erlaubt, daß der zeitliche Extinktionsabfall der Testlösung unter allen Bedingungen gleich dem der entsprechenden Eichlösung mit reiner Substanz ist. Nur dann besteht die gleiche Reaktion zwischen der im Augenblick der Messung noch vorhandenen Konzentration des Farbstoffes und der tatsächlich am Anfang

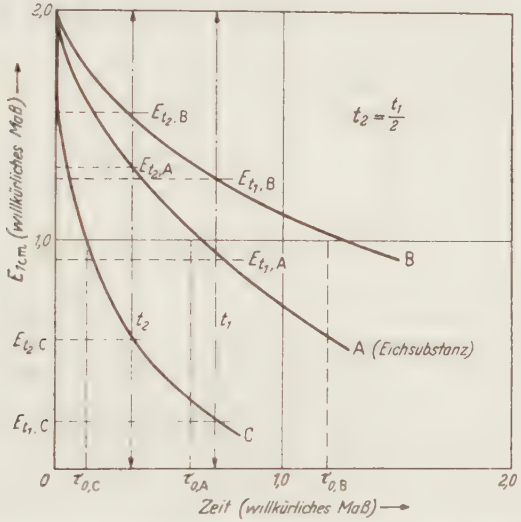


Abb. 1. Einfluß des zeitlichen Abfalles der Extinktion auf das Meßergebnis (schematisch).

der Reaktion eingebrachten. Im allgemeinen wird diese einfache Erkenntnis nicht hinreichend berücksichtigt. Es ist nach den bisherigen Methoden überhaupt nicht zu erkennen, ob diese Bedingung erfüllt ist bzw. mit welchen Fehlweisungen man rechnen muß.

Diese Grundvoraussetzung ist aber bei der Bestimmung im biologischen Material in vielen Fällen nicht gewährleistet. Wird daher nur eine einzige Messung nach einer konstanten Meßzeit durchgeführt, so ist nicht zu erkennen, ob der Meßpunkt auf einer Kurve liegt, die den gleichen Abfall wie eine entsprechend konzentrierte Eichlösung hat. Dies gilt prinzipiell auch schon für Messungen wenige Sekunden nach Zusammengeben der Lösungen.

In Abb. 1 ist ein typischer Fall schematisch dargestellt. Die Ausgangskonzentrationen c_0 sind gleich, jedoch differieren die zur Zeit t ermittelten Extinktionen E_t und damit die Konzentrationen c_t.

Ein gewisses Merkmal für die Geschwindigkeit des Abfalles und damit für den Einfluß der störenden Effekte kann in der für einen 50%igen Abfall der „Anfangsextinktion" notwendigen Zeit τ_0 (Halbwertzeit) gesehen

werden, wobei man natürlich aus einer solchen Zeit keinen Schluß auf die Kinetik oder den Mechanismus einer zusammengesetzten Reaktion ziehen kann. Für $\tau_{0,A} = \tau_{0,B} = \tau_{0,C}$ kann man ohne weiteres die Eichkurve verwenden. Für alle anderen Fälle muß nach Möglichkeiten zur Eliminierung der Abweichungen gesucht werden.

a) Einfluß der verkürzten Halbwertzeit.

Zur Prüfung, ob die dargestellten Überlegungen mit den im Versuch zu verifizierenden Bedingungen übereinstimmen, haben wir zunächst Abfallkurven und Eichkurven mit reinem Vitamin A-Acetat in Chloroform aufgestellt

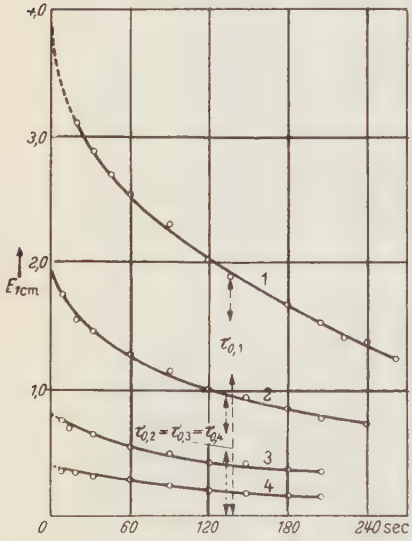


Abb. 2.

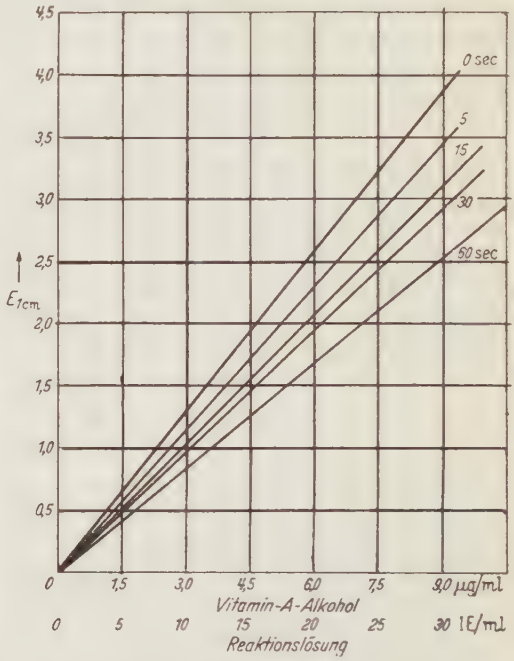


Abb. 3.

Abb. 2. Zeitl. Abfall der Extinktion für Vitamin A-Acetatlösungen in Chloroform mit $FeCl_3$-Reagens. Konzentration an Vitamin A-Acetat (als Vitamin A-Alkohol angegeben) 1. 9 µg/ml, 2. 4,5 µg/ml, 3. 1,8 µg/ml, 4. 0,9 µg/ml.

Abb. 3. Eichkurve mit Vitamin A-Acetat in Chloroform mit $FeCl_3$-Reagens (berechnet auf Vitamin A-Alkohol) für verschiedene Meßzeiten.

(Abb. 2 und 3) und künstlich „gestörte" Kurven ebenfalls mit Vitamin A-Acetat gemessen.

Verwendet wurde an Stelle des $SbCl_5$-Reagenses ein $FeCl_3$-Reagens, wie es später noch beschrieben wird. Bei den Eichkurven fällt auf, daß sie im Gegensatz zum $SbCl_5$ (Carr-Price) in dem angegebenen weiten Konzentrationsbereich gerade Linien sind. Die Halbwertzeit für die Eichmessungen ergibt sich zu $\tau_{0,A} = 135$ sec.

Als Modellsystem mit einer Störsubstanz verwendeten wir chloroformische Vitamin A-Acetatlösung mit unterschiedlichen Zusätzen von Äthylendichlorid. Von diesem konnten wir früher zeigen[2], daß es eine beträchtliche Beschleunigung des Abfallvorganges bewirkt. Die Abfallkurven sind in Abb. 4 zusammengestellt. Den Grad der Fehlweisung F der zu bestimmten Meßzeiten durchgeführten Extinktionsmessungen definieren wir als das Verhältnis der Extinktion der Untersuchungssubstanz zu

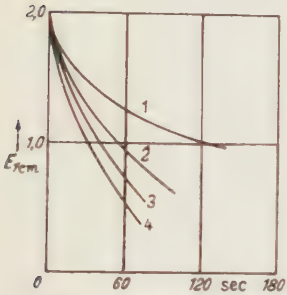


Abb. 4.

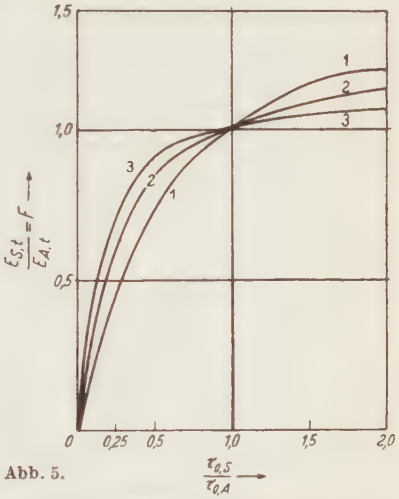
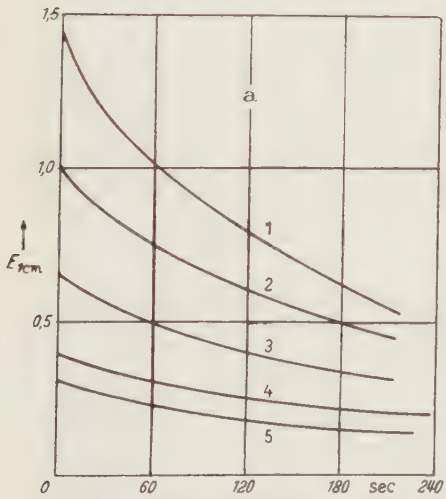


Abb. 5.

Abb. 4. Zeitlicher Abfall der Extinktion von Vitamin A-Acetatlösung in Chloroform mit Störsubstanz. 1. Vitamin A-Acetat rein (τ_0 = 135 sec), 2. Vitamin A-Acetatlösung + 0,05 ml Äthylendichlorid je ml Testlösung (τ_0 = 60 sec), 3. Vitamin A-Acetatlösung + 0,10 ml Äthylendichlorid/ml Testlösung (τ_0 = 40 sec), 4. Vitamin A-Acetatlösung + 0,20 ml Äthylendichlorid/ml Testlösung (τ_0 = 30 sec). Die Lösungen enthalten stets 4,5 μg Vitamin A-Alkohol/ml (als Vitamin A-Acetat).

Abb. 5. Fehlweisung der Extinktionsmessung nach verschiedenen Meßzeiten als Funktion der reduzierten Halbwertzeit $\tau_0/\tau_{0,A}$. Meßzeit: 1. 60 sec, 2. 30 sec, 3. 15 sec.



derjenigen der entsprechenden Eichsubstanz ($E_{S,t}/E_{A,t}$) für die gewählte Meßzeit t. Abb. 5 zeigt diese Fehlweisung in Abhängigkeit von der reduzierten Halbwertzeit $\tau_0/\tau_{0,A}$. Die beträchtlichen Fehlweisungen bei $\tau_0/\tau_{0,A} \ll 1$ sind deutlich zu erkennen.

Die übliche CARR-PRICE-Reaktion ergibt einen konzentrationsabhängigen τ_0-Wert (Abb. 6a, b), wie nach früheren Untersuchungen zu erwarten war.

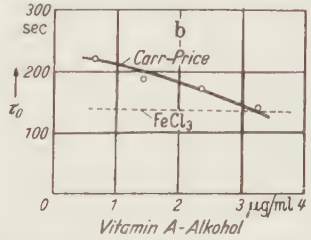


Abb. 6a. Zeitlicher Extinktionsabfall der CARR-PRICE-Reaktion für Vitamin A-Acetat. Konzentration Vitamin A-Acetat (berechnet als Vitamin A-Alkohol) 1. 3,3 μg, 2. 2,4 μg, 3. 1,5 μg, 4. 0,9 μg, 5. 0,75 μg, alle je ml Reaktionslösung.

Abb. 6b. τ_0 als Funktion der Vitamin A-Konzentration nach Abb. 6a und für $FeCl_3$-Reagens nach Abb. 3.

b) Einfluß einer verlängerten Halbwertzeit.

Bei einigen biologischen Materialien konnten wir einen größeren τ_0-Wert feststellen als den der Eichsubstanz. Das gleiche Verhalten fanden wir z. B. bei synthetischem Vitamin A-Palmitat wie auch bei unverseiftem Vogan, dessen Vitamin A-wirksame Substanz als Hochkonzentrat aus Lebertranen höhere Fettsäureester des Vitamins A enthalten kann. Vitamin A-Alkohol dagegen zeigt ein kleineres τ_0 gegenüber Acetat.

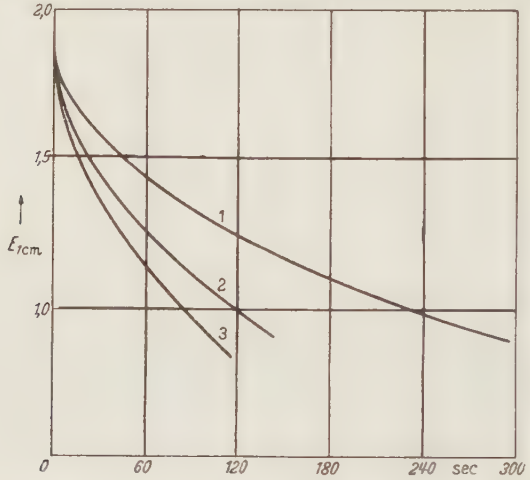


Abb. 7. Zeitlicher Abfall der Extinktion für verschiedene Vitamin A-Derivate in Chloroform mit $FeCl_3$-Reagens. 1. Vitamin A-Palmitat (τ_0 = 270 sec), 2. Acetat (τ_0 = 135 sec), 3. Alkohol (τ_0 = 95 sec).

In Abb. 7 sind Meßreihen mit Vitamin A-Palmitat, Vitamin A-Acetat und Vitamin A-Alkohol jeweils in Reaktion mit $FeCl_3$ zusammengestellt. Die Abfallgeschwindigkeit steigt in der Reihenfolge Alkohol > Acetat > Palmitat. Da im allgemeinen die Eichkurven mit Vitamin A-Acetat aufgestellt werden, würde die Palmitatbestimmung zu hohe, die Alkoholbestimmung zu niedrige Werte ergeben, wenn man nicht besondere meßtechnische Kautelen anwendet.

Durch die in Abb. 7 aufgezeigten Unterschiede in der Abfallgeschwindigkeit der Farbreaktionen verschiedener Vitamin A-Derivate dürften sich Abweichungen erklären, die wir stets beim Vergleich der colorimetrischen Auswertung bei 610 mμ mit der spektrophotometrischen Bestimmung des Vitamins A im UV-Licht (328 mμ) feststellten, wenn die zu untersuchenden Substanzen im wesentlichen Vitamin A-Palmitat oder andere höhere Fettsäureester des Vitamins A enthielten. Diese Differenzen beliefen sich auf 8—10%, um die Vitamin A-Palmitat bei 610 mμ schon 10 sec nach Reaktionsbeginn gegenüber der UV-Messung zu hoch liegt, wenn das Untersuchungsmaterial unverseift auf Vitamin A colori-

metriert wurde. Ging eine Verseifung der Messung voraus, so ergaben sich keine Differenzen zwischen beiden Linien.

Abb. 8 zeigt eine Meßreihe mit Vogan in unverseiftem und verseiftem Zustand. Die Unterschiede in den Abfallkurven sind deutlich zu erkennen*. Hieraus ergibt sich weiterhin, daß die Verseifung erschöpfend durchzuführen ist, da sonst, namentlich bei kleinen Vitamin-Konzentrationen, im biologischen Material leicht beträchtliche Fehler eintreten

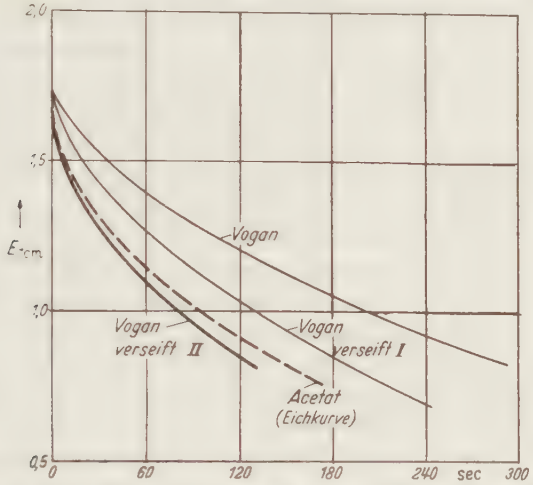


Abb. 8. Zeitlicher Abfall der Extinktion für Vogan verseift und unverseift, Verseifungsdauer 1. 15 min, 2. 30 min.

können. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nach Isler u. Mitarb.[5] höhere Fettsäureester mit geringerer Geschwindigkeit verseift werden als niedere.

Im allgemeinen wird zwar durch die Verseifung des Materials bei Vorlage von Vitamin A-Estern dafür gesorgt, daß die Testsubstanz ein Alkohol sein sollte, jedoch muß davor gewarnt werden, Ester mit höheren Fettsäuren direkt unter Bezug auf eine Acetat-Eichkurve kritiklos zu bestimmen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei Vorhandensein von anderen Vitamin A-Derivaten in der Testlösung, die nicht verseift werden können, etwa Aldehyden und Polyenkohlenwasserstoffen Störungen dadurch auftreten können, daß z. B. Polyen-Aldehyd- und Polyenkohlenwasserstoff-Komplexe mit Metallhalogeniden innerhalb der Meßzeit von etwa 3 min keinen Abfall, sondern eher einen geringen Anstieg der Extinktion zeigen.

Der Einfluß von $\tau_0/\tau_{0,A} > 1$ auf die Fehlweisungen ist in Abb. 5 angegeben.

Für die übliche Carr-Price-Reaktion gelten die gleichen Überlegungen.

* Ritsert[7] stellte früher bei Dorschlebertran ebenfalls einen verringerten Extinktionsabfall fest.

c) Schlußfolgerungen für das Meßverfahren.

Das vorliegende, nur auszugsweise veröffentlichte Versuchsmaterial läßt erkennen, daß im wesentlichen 2 Effekte die Messung stören und unter ungünstigen Bedingungen unmöglich machen können:

1. Katalytisch auf den Extinktionsabfallvorgang wirkende Substanzen, wozu auch Verunreinigungen und Feuchtigkeitsspuren des Chloroforms gehören*.

2. Die Art der zu untersuchenden Vitamin A-Verbindungen, deren Halogenidkomplexe mehr oder weniger schnell weiter reagieren.

Da die einzelnen Faktoren chemisch nicht oder nur außerordentlich schwer entfernt bzw. erfaßt werden können, muß es Aufgabe des Meßverfahrens sein, sie durch geeignete Maßnahmen zu eliminieren.

Bei den im allgemeinen vorliegenden Vitamin A-Derivaten ist die Messung im Augenblick der praktisch hundertprozentigen Bildung des Farbkomplexes nicht möglich. Daher muß eine Extrapolation der steilen Abfallzeitkurve in irgend einer Weise auf diesen Punkt, d. h. praktisch auf die Zeit „0", vorgenommen werden. Auch die des öfteren nach 5—10 sec durchgeführte Messung kann zu erheblichen Abweichungen führen, wie wir bereits im Falle des Vitamin A-Palmitats dartun konnten. Sie kann auch noch wegen der Durchmischungsvorgänge gestört sein. Wir haben zumeist die Zeitkurven zwischen 10 sec und 5 min nach Reaktionsbeginn aufgenommen und diese dann in üblicher Weise bis zum Nullpunkt mit einem geeigneten Kurvenlineal extrapoliert. Ein solches extrapolatorisches Verfahren setzt natürlich besonders bei $\tau_0/\tau_{0,A} \ll 1$ und ebenso bei höheren Konzentrationen eine gewisse Praxis voraus. Mögliche Fehlweisungen des Extrapolationswertes lassen sich unter Heranziehung der Fehlweisungskurve 6 abschätzen (vgl. auch die Tabelle).

Für die praktische Durchführung einer Vitamin A-Bestimmung jedoch erwies sich folgendes Vorgehen als zweckmäßig: Die Messungen wurden 10, 30, 60 sec nach Reaktionsbeginn vorgenommen und aus Eichkurven, die für die gleichen Zeiten aufgestellt waren, die den Extinktionswerten entsprechenden Konzentrationen entnommen. Die gefundenen Konzentrationen werden in Abhängigkeit von den Meßzeiten aufgetragen und auf die Zeit „0" extrapoliert. Durch dieses Verfahren wird zunächst der Eigenabfall der Eichkurve eliminiert, so daß bei der Extropolation nur noch die Differenzneigungen zwischen Meß- und Eichkurve eingehen. Die größte Meßzeit soll stets innerhalb der Halbwertzeit liegen. In Abb. 9 ist eine solche Extrapolation mit den Versuchen der Abb. 4 und den Eichkurven Abb. 3 für verschiedene Halbwertszeiten durchgeführt.

* Von R. Pummerer und Mitarb.[6] wurde vor kurzem gezeigt, daß die Radikalpolymerisation stark durch den Feuchtigkeitsgehalt des Chloroforms beschleunigt werden kann. Für Ionenpolymerisationen ist die katalytische Wirkung von Feuchtigkeitsspuren ebenfalls bekannt.

Für die Durchführung der CARR-PRICE-Reaktion sei noch bemerkt, daß man Extinktionen der Lösung $E_{1cm} > 0{,}5$ nicht verwenden sollte, da dann τ_0 merklich konzentrationsabhängig ist. Aber auch hier treten die gleichen Effekte auf, wie sie unter 1 und 2 erwähnt wurden. Man darf sich nicht täuschen lassen, daß die Extinktionszeitkurve bei ungünstigem Maßstabverhältnis nur wenig abfällt. Es kommt nicht auf den Absolutwert, sondern auf den Prozentwert des Abfalles an. Somit sind prinzipiell auch bei der CARR-PRICE-Reaktion die gleichen Maßnahmen durchzuführen.

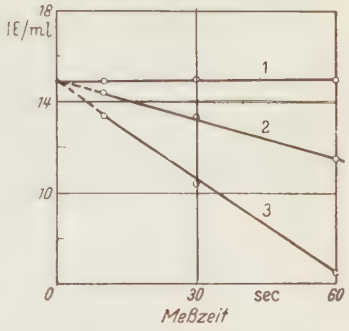


Abb. 9.
Konzentration-Zeit-Extrapolation mit Versuchen der Abb. 4. 1. $\tau_0 = 135$ sec, 2. $\tau_0 = 60$ sec, 3. $\tau_0 = 30$ sec.

Mit dem vorgeschlagenen Verfahren ist man praktisch unabhängig von der Anwesenheit von Störsubstanzen, gleichgültig ob sie aus der zu untersuchenden Substanz oder aus dem Lösungsmittel stammen. Man ist auch nicht darauf angewiesen, die Messungen ganz kurzzeitig nach Reaktionsbeginn vorzunehmen.

d) Praktische Beispiele.

In den folgenden Abbildungen sind 2 extreme Beispiele angegeben. Für jedes Material wird ein typischer Extinktionsabfall und die dazugehörige Konzentration-Zeit-Extrapolation dargestellt*. Bei einigen Ver-

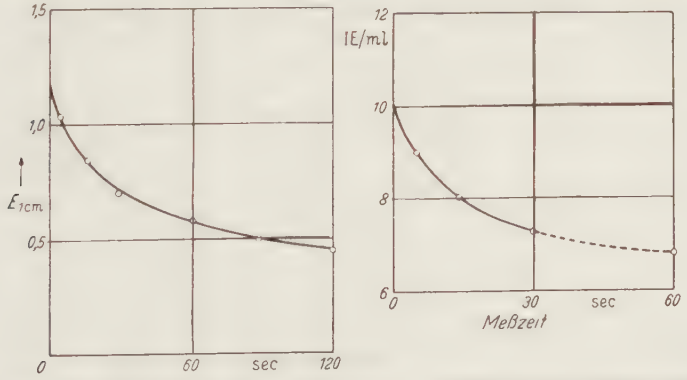


Abb. 10. Zeitlicher Abfall der Extinktion und Konzentration-Zeit-Extrapolation bei aufgearbeiteter vitaminisierter Margarine ($\tau_0 = 35$ sec).

suchsbeispielen sind auch die CARR-PRICE-Messungen angegeben, wobei zu 1 ml Testlösung 4 ml CARR-PRICE-Reagens gegeben wurden. Die Abbildungen sind ohne weitere Erläuterung verständlich.

* Die Konzentrationen sind in Internationalen „Einheiten" (I.E.) angegeben. Umrechnung auf μg erfolgt nach: 1 I.E. = 0,3 μg Vitamin A-Alkohol.

In der folgenden Tabelle sind von weiterem Versuchsmaterial Halbwertzeiten und Fehlweisungen der Konzentrationen bei verschiedenen Meßzeiten bezüglich des Nullwertes für verschiedene Materialien an-

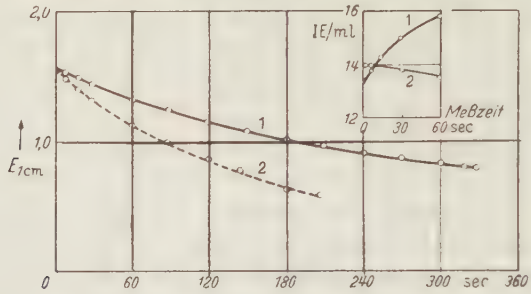


Abb. 11. Zeitlicher Abfall der Extinktion und Konzentration-Zeit-Extrapolation bei *Rovimix*, Präparat der *Hoffmann-La Roche A.-G.* mit $FeCl_3$-Reagens. 1. unverseift (τ_0 = 320 sec), 2. verseift (τ_0 = 135 sec).

gegeben. Gleichzeitig sind, jeweils eingeklammert, die sich aus der reduzierten Halbwertzeit $\tau_0/\tau_{0,A}$ unter Verwendung der Abb. 5 ergebenden Fehlweisungen eingetragen.

Tabelle 1.

Material	τ_0 sec	$\tau_0/\tau_{0,A}$	Fehlweisung ($FeCl_3$) nach 60 / 30 / 10 Sekunden			τ_0 sec	$\tau_0/\tau_{0,A}$	Fehlweisung (Carr-Price) nach 60 / 30 / 10 Sekunden		
Milch I verseift	105	0,78	0,89 (0,90)	0,95 (0,94)	1,00 (0,99)	110	0,55	0,81 (0,80)	0,89 (0,88)	0,94 (0,95)
Milch II verseift	150	1,11	0,96 (1,03)	0,99 (1,02)	1,00 (1,00)	90	0,45	0,84 (0,78)	0,87 (0,83)	0,96 (0,92)
Margarine verseift	35	0,26	—	0,69 (0,62)	0,79 (0,75)					
Leber verseift	100	0,74	0,89 (0,89)	0,93 (0,94)	0,98 (0,99)					
Leber verseift	70	0,52	0,83 (0,74)	0,88 (0,83)	0,97 (0,96)					
„Rovimix" Hoffmann-La Roche	320	2,38	1,23 (1,22)	1,15 (1,14)	1,05 (1,07)					
Vit. A-Palmitat	280	2,05	1,23 (1,20)	1,16 (1,12)	1,08 (1,05)					

Für $\tau_{0,A}$ bei $FeCl_3$ wurde 135 sec, bei Carr-Price 200 sec gesetzt. Die Übereinstimmung kann durchgehend als befriedigend gelten.

Die Versuche zeigen deutlich, daß für eine 10 sec-Messung ein Fehler von 20—25% auftreten kann, wenn man den gegenüber der Eichsubstanz verschobenen Abfall nicht berücksichtigt.

Die mögliche Charakterisierung eines Vitamin A-Derivates durch die Halbwertzeit des Extinktionsabfalles seines Metallhalogenidkomplexes ergibt sich durch einen Vergleich der Messungen bei „*Rovimix*" (unverseift) mit Vitamin A-Palmitat. Danach kann man annehmen, daß im Rovimix Vitamin A-Palmitat bzw. ein höherer Fettsäureester vorliegt. Nach einer zwischenzeitlichen freundlichen Mitteilung der

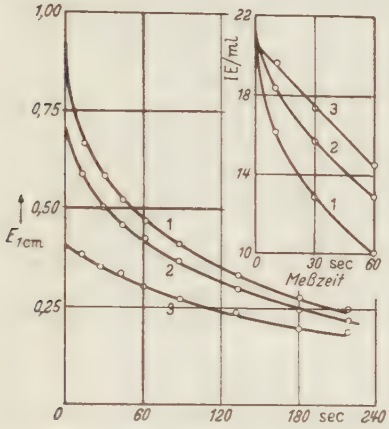


Abb. 12a.

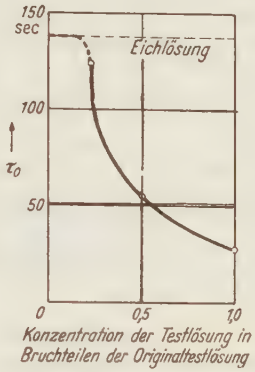


Abb. 12b.

Abb. 12a. Zeitlicher Extinktionsabfall und Konzentration-Zeit-Extrapolation für verschiedene Verdünnungen eines verseiften Hochkonzentrates. 1. Testlösung auf ½ verdünnt (τ_0 = 42 sec), 2. Testlösung auf $^1/_4$ verdünnt (τ_0 = 60 sec), 3. Testlösung auf $^1/_8$ verdünnt (τ_0 = 90 sec) Reagens: $FeCl_3$.

Abb. 12b. τ_0 in Abhängigkeit von der Verdünnung.

Hoffmann-La Roche A.-G. Basel trifft dies zu, indem das Präparat Vitamin A-Palmitat enthält.

Wir haben für $\tau_0/\tau_{0,A} \sim 0{,}15$, einen Wert, den wir bei verseiftem und aufgearbeitetem Eigelb fanden, Fehlweisungen von 40—50% bei der Extinktionsermittlung 10 sec nach Reaktionsbeginn zu erwarten und tatsächlich ermittelt.

Dieser Fehler wurde bisher nicht beobachtet, weil man sich lediglich auf einen beliebigen Punkt der Zeitkurve festlegte, ohne die zeitliche Änderung der Extinktion und die Differenzen zwischen Eich- und Testsubstanz zu berücksichtigen.

Eine Entscheidung, ob die Abweichung in der Geschwindigkeit des Extinktionsabfalles auf den Einfluß von Störsubstanzen oder auf die Natur des Vitamin A-Derivates zurückzuführen ist, kann des öfteren durch eine Verdünnungskurve gefällt werden. Bei der Verwendung unseres $FeCl_3$-Reagenses, für das sich τ_0 weitgehend konzentrationsunabhängig erwies, konnte mit der Verdünnung einiger Testlösungen

eine Änderung von τ_0 insofern beobachtet werden, als die Halbwertszeit sich bei großer Verdünnung derjenigen der Eichkurve annähert. Wir hatten es hier offensichtlich mit Störsubstanzen zu tun, deren Einfluß mit einer höheren Potenz als 1 konzentrationsabhängig war.

Als Beispiel sei ein Vitamin A-Hochkonzentrat angeführt, bei dem wir nach Verseifen der Originalsubstanz Verdünnungskurven aufnahmen, deren zeitliche Extinktionsabhängigkeit in der Abb. 12a dargestellt ist. τ_0 steigt mit der Verdünnung an. Die nach unserm Vorschlag durchgeführte Konzentration-Zeit-Extrapolation der verschiedenen Verdünnungen gibt Abb. 12b. Es ist auch hier zu erkennen, daß die Fehlweisung proportional τ_0 ist. Nur die bei beträchtlicher Verdünnung ermittelten Werte ergeben die richtige Konzentration.

Dieser Verdünnungseffekt ist auch dafür verantwortlich, daß die alte Carr-Price-Reaktion, allerdings bei wesentlich geringerer Empfindlichkeit (etwa $^1/_4$ der von uns hier und früher angegebenen Methoden), manchmal unempfindlicher gegen Störsubstanzen sein kann, da hier von vornherein die Originallösung wenigstens auf $^1/_5$ durch das große Reagensvolumen verdünnt wird. Die durch die Verdünnung gegebene geringere Empfindlichkeit und der durch jene u. U. bedingte geringere Einfluß der Störsubstanzen sind gegenläufige Effekte. In vielen Fällen im biologischen Material wird die geringere Empfindlichkeit der Reaktion sich störender bemerkbar machen, als der eliminierbare Einfluß der Störsubstanzen, so daß man besser mit einer empfindlicheren, dafür aber nur in geringem Maße umständlicheren Methode arbeiten wird.

Herrn cand. med. vet. Maneck danken wir für die unermüdliche Unterstützung bei der Durchführung der sehr zahlreichen Versuche.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für sächliche und personelle Unterstützung bestens zu danken.

Versuchsdurchführung.

Das in dieser Arbeit verwendete $FeCl_3$-Reagens war eine Lösung von 0,500 g $FeCl_3$ (p. a.) in 10 ml Acetylchlorid (p. a.). Von ihr wurden 0,10 ml in die Meßküvette gegeben und 2 ml chloroformische Testlösung schnell aufgefüllt. Die Messung erfolgte lichtelektrisch unter Verwendung des Gerätes ELKO II von Zeiss mit dem lichtstarken Interferenzfilter I 61 (Zeiss.) Die erste Messung konnte nach etwa 10 sec durchgeführt werden. Die Extinktionen sind unter Berücksichtigung des Blindwertes (Küvette + Reagens in Chloroform) angegeben. Jeder einzelne Meßwert ist der Mittelwert aus je 5 Einzelbestimmungen. Die Temperatur bei den Messungen betrug 22° C.

Das verwendete Carr-Price-Reagens war eine gesättigte $SbCl_5$-Lösung in Chloroform mit 3% Essigsäureanhydridzusatz. Es wurden 4 ml zu 1 ml Testlösung hinzugefügt.

Die Verseifung der untersuchten Substanzen wurde mit 10%iger alkoholischer Kalilauge bei 70—80° C Wasserbadtemperatur durchgeführt. Lediglich bei Milch verwendeten wir eine Kaltverseifung über 48 Std. Die Verseifung wurde unter Stickstoff durchgeführt und der Lösung als Antioxydans 1—2 ml 10%ige Hydrochinonlösung zugesetzt. Nach Ausschütteln der unverseifbaren Anteile mit Äther oder Petroläther und deren Abdampfen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und zur Messung gebracht.

Chloroform wurde wie früher beschrieben[1], behandelt.

Die reinen Chemikalien waren: Vitamin A-Alkohol, Vitamin A-Acetat und Vitamin A-Palmitat, die uns in dankenswerter Weise von der *Deutschen Hoffmann-La Roche A.-G.* Grenzach/Baden zur Verfügung gestellt wurden.

Literatur.

[1] Brüggemann, J., W. Krauss u. J. Tiews: Diese Z. **135**, 241 (1952), hier auch weitere Literaturangaben. — [2] Brüggemann, J., W. Krauss u. J. Tiews: Chem. Ber. **85**, 315 (1952). — Naturwiss. **38**, 562 (1951). — [3] Müller, P. B.: Helvet. chim. Acta **30**, 1172 (1947). — [4] Vgl. Gstirner, F.: Chem. u. physikal. Vitaminbestimmungsmethoden, Stuttgart 1950. — Wodzack, W.: Diese Z. **133**, 388 (1951). — [5] Isler, O., A. Roneo, W. Guex, N. C. Hindley, N. Huber, K. Dioler u. M. Kofler: Helvet. chim. Acta **32**, 489 (1942). — [6] Pummerer, R., G. Schmidutz u. H. Seifert: Chem. Ber. **85**, 535 (1952). — [7] Ritsert, K.: Mercks Jahresbericht 1935, S. 19.

Prof. Dr. Dr. Johs. Brüggemann, München, Veterinärstr. 6.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Bestimmung von l-Glutaminsäure.

Von

Kurt Hasse und H. W. Schumacher.

(Eingegangen am 17. November 1952.)

l-Glutaminsäure wird durch eine spezifische Decarboxylase zu γ-Aminobuttersäure decarboxyliert. Dieses Enzym kommt weit verbreitet in Mikroorganismen, in der höheren Pflanze und in tierischen Gewebearten vor.

Gale[1] hat gezeigt, daß die bakteriellen l-Aminosäuredecarboxylasen zur quantitativen Bestimmung der Aminosäuren Verwendung finden können. Die Schwierigkeit besteht aber darin, daß die Bakterien meistens mehrere Aminosäure-Decarboxylasen enthalten. Jedoch ist es nach langem Suchen auch gelungen, Stämme zu finden, die nur l-Glutaminsäure angreifen. Mit den Suspensionen solcher lebender Bakterien läßt sich Glutaminsäure auch in Eiweißhydrolysaten direkt und quantitativ auf manometrischem Wege in der Warburg-Apparatur durch Bestimmung der gebildeten Kohlensäure ermitteln. Im Falle von Escherichia coli (Stamm E 26) oder Cl. welchii SR 12 läßt sich der Versuch auch als enzymatische Analyse mit Trockenpräparaten dieser Mikroorganismen durchführen.

In den Extrakten höherer Pflanzen findet sich nur l-Glutaminsäuredecarboxylase. Schales[2] konnte auch mit diesem pflanzlichen Enzym aus squash (amerikanische Kürbisart) einen quantitativen Umsatz bewirken. Als Enzymmaterial verwendet Schales ein Trockenpräparat, das

durch Eindampfen des wäßrigen Extrakts erhalten wird. Die Verwendung dieses Enzyms an Stelle von pathogenen Bakterien ist ein wesentlicher Vorzug dieses Verfahrens.

Wir beschreiben im folgenden die Bereitung eines Decarboxylase-Präparats aus schwarzem Winterrettich (Raphanus sat.), mit dem wir seit Jahren vorteilhaft l-Glutaminsäure bestimmen. Das Enzym wird durch Fraktionierung des Rettichsaftes mit Ammoniumsulfat zwischen den Grenzen der Sättigung von 0,25—0,55 gefällt. Als Trockenpräparat zeigt es nach Jahren keinen Aktivitätsverlust. Abgesehen davon, daß uns squash als Enzymquelle nicht zugänglich ist, hat die Verwendung des Rettichenzyms zur Bestimmung der l-Glutaminsäure verschiedene Vorteile.

Methoden.

Bereitung eines l-Glutaminsäure-Decarboxylase-Präparats aus Raphanus sat.

50 kg schwarze und blaue Winterrettiche werden im „Starmix" fein zerkleinert und der Brei in einer Drogenpresse bei 15 atü abgepreßt. Der erhaltene Rettichsaft fließt in die eisgekühlte Vorlage. Er wird sofort mit festem Ammoniumsulfat bei 5° C zu 25% gesättigt, der gebildete Niederschlag wird zentrifugiert (3500 U/min) und verworfen. Die resultierende klare und opalescierende Lösung wird bei 5° C mit Ammoniumsulfat auf einen Sättigungsgrad von 55 gebracht und zentrifugiert. Der Niederschlag enthält den größten Teil der Aktivität der Lösung. Er wird auf Glasplatten gestrichen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das erhaltene Pulver wird zusammen mit etwas Thymol in der Kugelmühle fein gemahlen und weiter im Vakuum getrocknet. Das gelbliche Pulver (90 g) in einem gut schließenden Gefäß bei Zimmertemperatur aufbewahrt, behält seine Aktivität sehr lange Zeit.

Analyse von l-Glutaminsäure.

Die manometrische Bestimmung des bei der Decarboxylierung gebildeten Kohlendioxyds erfolgt in der Warburg-Apparatur bei 30° C und Luftatmosphäre. Verwendet werden kegelförmige Gefäße mit einem Ansatz und einem Volumen von ca. 20 ml. Der Hauptraum der Gefäße enthält die Suspension von 30—50 mg des Enzympulvers in 3,0 ml 0,067 m Phosphatpuffer (p_H 5,9), der seitliche Ansatz enthält die zu analysierende Substanz gelöst in 0,5 ml des gleichen Puffers. Bei der Analyse von Lösungen werden diese auf p_H 5,9 eingestellt. Die zu bestimmende Glutaminsäuremenge soll 0,5—2 mg betragen. Die beschickten Gefäße werden 20 min zum Temperaturausgleich geschüttelt. Bei geschlossenem Hahn läßt man die Substratlösung aus dem Seitenarm des Gefäßes in den Hauptraum fließen. Um die Glutaminsäure quantitativ überzuführen, wird der Ansatz noch einmal mit etwas Lösung des Hauptraums gespült. Die Manometer werden alle 10 min abgelesen bis Druckkonstanz herrscht, was je nach Substratmenge in etwa 30 min der Fall ist. Die Messung wird unterbrochen, wenn nach 10 min keine Druckzunahme mehr erfolgt. Entwickelt die zu untersuchende Lösung mit der Pufferlösung Kohlendioxyd, so ist ein entsprechender Leerversuch zu machen und dessen Wert in Abzug zu bringen. Um eine derartige Kohlendioxydbildung zu vermeiden, werden die Substratlösungen nur mit CO_2-freier Natronlauge auf p_H 5,9 eingestellt.

Ergebnisse.

Bei 12 Decarboxylierungen von l-Glutaminsäure mit dem Rettichenzym wurden im Mittel 99,9% der vorgelegten Säure wiedergefunden. Der maximale Fehler einer einzelnen Messung betrug in dieser Versuchsserie 1,5% (Tab. 1). Um den Fehler bei der analytischen Bestimmung klein zu halten, empfiehlt es sich, für jede Analyse 3 Werte zu ermitteln. Man erhält so Ergebnisse, die im Mittel ± 0,5% streuen.

Tabelle 1. *Bestimmung von l(+)-Glutaminsäure mittels Rettichenzym.*

Vorgelegte l-Glutaminsäure	CO_2	l-Glutaminsäure gefunden		Fehler
mg	µl	mg	%	%
0,0	0	—	—	—
1,5	228	1,501	100,1	+ 0,1
1,5	230	1,508	100,5	+ 0,5
1,5	226	1,488	99,1	— 0,9
1,5	229	1,503	100,2	+ 0,2
1,0	153	1,003	100,3	+ 0,3
1,0	152	0,998	99,8	— 0,2
1,0	152	0,998	99,8	— 0,2
1,0	153	1,005	100,5	+ 0,5
0,5	75	0,492	98,5	— 1,5
0,5	77	0,504	100,5	+ 0,5
0,5	76	0,5	100,0	± 0,0
0,5	76	0,5	100,0	± 0,0

In gleicher Weise wurde d,l-Glutaminsäure als Substrat verwendet. Im Mittel wurden 99,8% der vorhandenen l-Glutaminsäure wiedergefunden. Die CO_2-Bildung ist quantitativ, die erhaltenen Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze der Meßmethodik (Tab. 2).

Tabelle 2. *Die Bestimmung mit dl-Glutaminsäure.*

Einwaage	CO_2	dl-Glutaminsäure gefunden		Fehler
mg	µl	mg	%	%
0,0	0	—	—	—
2,0	152	0,999	99,9	— 0,1
2,0	152,3	1,000	100,0	± 0,0
2,0	151,6	0,995	99,5	— 0,5

Keine der bekannten Komponenten der Eiweißkörper wird durch das pflanzliche Enzympräparat unter CO_2-Bildung angegriffen. Auch stören andere Aminosäuren die Bestimmung der l-Glutaminsäure nicht. Zu dem

Hydrolysat von Seidenfibroin, das 12 Aminosäuren enthält, wurde l-Glutaminsäure hinzugegeben und quantitativ innerhalb der Fehlergrenze wiedergefunden (Tab. 3).

Tabelle 3. *Bestimmung der l-Glutaminsäure in einem Hydrolysat von Seiden-Fibroin.*

Einwaage		Manometrische Bestimmung					Fehler
l-Glutaminsäure	Seidenhydrol.	CO_2 korr.	Gesamt-Glutaminsäure	Seiden-Glutaminsäure	Zugegeb. Glutaminsäure		
mg	ml	µl	mg	mg	mg	%	%
0,0	0,5	18,0	0,118	0,118		—	—
0,0	0,5	18,1	0,119	0,119	—	—	—
0,5	0,5	95,5	0,626	0,119	0,507	101	1,0
0,5	0,5	92,5	0,608	0,118	0,490	98	2,0

Aus der Praxis der Lebensmittelindustrie wurden zahlreiche Proteinhydrolysate untersucht. Die Differenz der durchgeführten Doppelmessungen lagen unter $\pm$ 1% der Werte. Die auf manometrischem Wege bestimmten Prozentgehalte der l-Glutaminsäure stimmten mit denen durch chromatographische Abtrennung der Glutaminsäure erhaltenen überein[3].

Diskussion.

Die vorliegenden Versuche zeigen, daß das Enzympräparat aus Raphanus sat. zur quantitativen Bestimmung von l-Glutaminsäure allein oder in Eiweißhydrolysaten geeignet ist. Es ist aus leicht zugänglichem Ausgangsmaterial in einfacher Weise darstellbar und behält über lange Zeit unvermindert seine Wirksamkeit. Die angeführten Versuche sind alle mit Enzympräparaten ausgeführt worden, die älter als 1 Jahr waren. Das Rettichenzym ist dem aus squash in mancher Hinsicht überlegen. So werden mit diesem Enzym keine Leerwerte beobachtet, so daß auf die Dauer auf die Ausführung des Kontrollversuches verzichtet werden kann. Die Messung kann in Luftatmosphäre geschehen, da mit keinem Substrat ein Sauerstoffverbrauch bemerkbar ist. Nach Beendigung der Decarboxylierung erweist es sich als überflüssig, Kohlendioxyd aus der Reaktionslösung durch Einkippen von verd. Schwefelsäure aus einem zweiten seitlichen Ansatz auszutreiben.

Schales erhält mit l-Glutaminsäure im Durchschnitt 102,6% des zu erwartenden Kohlendioxyds; dadurch wird eine empirische Korrektion der erhaltenen Werte notwendig. Wir haben hingegen in keiner Versuchsserie eine konstante Überproduktion an CO_2 beobachtet. Unsere Durchschnittswerte liegen bei 100%. Die Fehlerbreite ist bei Anwendung von 0,5—2 mg l-Glutaminsäure unter Ausführung von Doppelversuchen $\pm$ 0,5—1%.

Anmerkung bei der Korrektur:* K. Okunuki u. Mitarbeiter [Proceedings of the Japan Academy **28, 7 (1952)] haben kürzlich gezeigt, daß Enzympräparate aus Cucurbita Pepo neben l-Glutaminsäure-Decarboxylase auch α-Carboxylase und Transaminase enthalten, so daß auch l-Asparaginsäure in Gegenwart von α-Ketoglutarsäure unter Bildung von 3 Mol CO_2 abgebaut wird. In den von uns verwendeten Präparaten fehlt die Transaminase.

Zusammenfassung.

Es wird eine enzymatische Methode zur Bestimmung von l-Glutaminsäure beschrieben.

Unter Verwendung eines beständigen spezifischen Decarboxylase-Präparates aus Raphanus sat. läßt sich l-Glutaminsäure quantitativ auch in Eiweißhydrolysaten durch die Bestimmung des bei der Reaktion gebildeten Kohlendioxyds ermitteln. In der Warburg-Apparatur sind 0,5—2 mg Glutaminsäure mit einen Fehler von $\pm$ 0,5—1% bestimmbar.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft durchgeführt.

Literatur.

[1] Gale, E. F.: Biochem. J. **39**, 46 (1945). — [2] Schales, O., u. S. S. Schales: Arch. Biochemistry **11**, 445 (1946). — [3] Wetzel, W.: (im Druck).

Priv.-Doz. Dr. K. Hasse, Karlsruhe i. B., Englerstr. 11.

Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Polarographie. E. R. Roberts und J. S. Meek[1] haben die von Harris und Lindsey[2] konstruierte *Vibrier-lektrode* bei Untersuchungen angewendet, in denen die Verwendung der Quecksilberelektrode sich durch Reaktion mit dem zu bestimmenden Stoff verbietet. An dem vertikal mit 50 Hertz schwingenden Vibrator (2—3 mm Amplitude) wird eine Doppelelektrode angeschlossen, die aus zwei voneinander isolierten, genau gleich langen (1 mm) Platindrähten besteht. Mit Hilfe eines weiteren Multivibrators wird über zwei Relais ermöglicht, daß wechselweise alle 0,2—5 sec einer der beiden Platinstifte Kathode und der andere mit der Bezugselektrode kurzgeschlossen wird, so daß Metallabscheidung an der Kathode fast völlig vermieden wird und die Stufenhöhe z. B. in Cd-Lösungen zwischen 0,0002 und 0,002 m linear mit der Konzentration ansteigt.

Bei der Polarographie von 0,0001—0,0010 m Alkylhydroperoxydlösungen in 0,01 m Lithiumchloridlösung steigt die an der Vibrierelektrode gut reproduzierbare Stufenhöhe ebenfalls linear mit der Konzentration, ohne daß Zersetzung des Peroxyds eintritt. K. Cruse.

[1] Analyst (Lond.) **77**, 43 (1952). Imperial Coll. of Science a. Technol., London.

[2] Harris, E. D., und A. J. Lindsey, Analyst **76**, 647 (1951); vgl. diese Z. **136**, 127 (1952).

Die polarographische Bestimmung von Silber in sehr geringer Konzentration wird von G. C. B. Cave und D. N. Hume[1] beschrieben. Soll die Bestimmung auf Konzentrationen bis hinab zu $5 \cdot 10^{-6}$ m ausgedehnt werden unter Beibehalten eines Maximalfehlers von $\pm 5\%$, so sind folgende Maßnahmen einzuhalten: Die Tropfkathode und das Temperierbad (es wird bei 30 $\pm$ 0,1°C gearbeitet) sind gut zu erden. Diffusionsstromschwankungen von 0,006 μA werden zum großen Teil behoben, wenn in feuchtigkeitskonstanter Atmosphäre polarographiert wird. Es wird empfohlen, ohne Dämpfung zu arbeiten, da andernfalls der Diffusionsstrom erst nach 5—6 min konstant wird. Es wird am besten bei —0,400 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) polarographiert bei einer Tropfzeit zwischen 4 und 8 sec ($m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}68$) und in einer Lösung, die an Kaliumnitrat und Kaliumrhodanid 1 molar ist. K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung von Indium in Zinkschlamm führte M. Maraghini[2] nach zwei Methoden aus. Der Zinkschlamm enthielt hauptsächlich Fe, Al, Zn, Pb, Cd und in geringeren Mengen As, Sb, Mg, Si sowie Spuren organischer Substanz, insgesamt 40% Trockenrückstand. In Vorbereitung zur Analyse wurde der Schlamm in der Wärme mit konzentrierter Salzsäure behandelt, vom Unlöslichen abgetrennt, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gelöst und so verdünnt, daß 2,50 g Schlamm auf 100 ml kamen. Die nachstehenden Verfahren bezwecken die Trennung des Indiums von Cadmium. — *1. Fällung des Indiums mit Ammoniak*: 20 ml der Stammlösung versetzt man mit Ammoniak bis etwa p_H 8,0 erreicht ist. Der Niederschlag wird in Salzsäure aufgelöst und die Fällung wiederholt. Die salzsaure Lösung des neuen Niederschlags verdünnt man auf 100 ml (p_H 1,0) und fügt einige Kriställchen Hydroxylaminchlorhydrat hinzu [Reduktion Fe(III) zu Fe(II)]. Die so gewonnene Lösung A wird polarographiert. Hierzu füllt man die polarographische Zelle (äußere Anode, mit Agar-Agar-Brücke verbunden) mit 10 ml Salzsäure von p_H 1,0, belüftet mit Stickstoff und ermittelt die Kurve des Reststromes. Man setzt nach und nach 1,00, 2,00, 3,00 und 4,00 ml der Lösung A zu und mißt die Höhe der Stufe bei —0,6 Volt (bezogen auf die gesättigte Kalomelelektrode) und vergleicht mit Standardproben. — *2. Fällung des Cadmiums mit Schwefelwasserstoff*: Indium kann quantitativ von den Kationen der 2. Gruppe durch erste Fällung bei p_H 0,2 und eine folgende bei p_H 0,5 getrennt werden. Man nimmt hierzu 20 ml Stammlösung. Die Lösung wird filtriert, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs eingedampft und der Rückstand in 100 ml Salzsäure von p_H 1,0 unter Zugabe von Hydroxylaminchlorhydrat aufgenommen. Im übrigen wird wie vorher verfahren. Das erste Verfahren ist vorzuziehen, da beim zweiten Indium mit Cadmiumsulfid mitgefällt wird und man daher zu niedrige Indiumwerte im Filtrat findet (z. B. 1,28% statt 1,37% In). H. Freytag.

W. C. Cooper und P. J. Mattern[3] haben die *polarographische Bestimmung kleiner Fremdmetallgehalte in Eisenpyrit* nach Lingane und Kerlinger[4] dadurch verbessert, daß vor der Analyse das Eisen durch Fällen oder durch Ätherextraktion entfernt wird. Cu, Ni und Zn können dann direkt aus einem Polarogramm bestimmt werden und nur Co, dessen Reduktionsstufe mit der von Zn koinzidiert, wird gesondert colorimetrisch ermittelt. — *Vorschrift*: Eine 0,5 g-Probe Pyrit

[1] Analyt. Chemistry **24**, 588 (1952). Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass.

[2] Ann. di Chimica **41**, 776 (1951). Facoltà d'Ingegneria, Univ. Roma.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 572 (1952). Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.

[4] J. J. Lingane und H. Kerlinger, Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **13**, 77 (1941); vgl. diese Z. **133**, 433 (1951).

wird dreimal mit je 0,5 ml konz. Salpetersäure übergossen. Mit weiteren 10 ml Salpetersäure wird dann so lange erwärmt bis keine Stickoxyde mehr entweichen und die Lösung zur Hälfte eingedampft ist. Nach Zugabe von 3 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Salzsäure wird bis zur völligen Lösung des Pyrits schwach erwärmt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 4 ml 6 n Salzsäure aufgenommen und bis zur Syrupdicke eingeengt, dann mit 1—2 ml Portionen 6 n Salzsäure so in einen Schütteltrichter übergeführt, daß das Volumen nicht über 10 ml steigt. Mit 1,5 ml mit Äther gesättigter konz. Salzsäure wird unter Kühlen mit Wasser vorsichtig geschüttelt. Nach Zugabe von 15 ml Äther wird weiter gekühlt und geschüttelt, schließlich die wäßrige Schicht in einen zweiten Trichter abgelassen. Man wäscht mit äthergesättigter 6 n HCl-Lösung nach und wiederholt das Ausschütteln mit Äther. Aus der wäßrigen Phase wird dann der Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbad und unter Umrühren entfernt. Man füllt auf 50 ml auf und verwendet 25 ml zur polarographischen, 20 ml zur colorimetrischen Analyse.

Zur Polarographie wird die Lösung sorgfältig zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 1 ml konz. Salzsäure aufgenommen und auf 40 ml aufgefüllt. Nach Zugabe von 1,7 ml Pyridin und 1 ml einer 0,5%igen Lösung des Natriumsalzes von Oxymethylcellulose sowie nach Belüften mit Stickstoff wird zwischen 0 und —1,3 V bei einer Empfindlichkeit von 0,015 μA je mm polarographiert.

In der gesonderten Probe wird der Co-Gehalt mit Nitroso-R-Salz[1] colorimetrisch bei 550 mμ ermittelt. Die polarographische Zn-Stufenhöhe wird dann entsprechend korrigiert, so daß auch der Zn-Gehalt aus dem Polarogramm zugänglich ist.

Liegen Co-freie Proben vor, so kann die gelöste und zur Trockne eingedampfte Probe direkt mit 2 ml konz. Salzsäure aufgenommen, wenig verdünnt und mit 2,9 ml Pyridin und 2 ml 0,5%iger Oxymethylcelluloselösung (Natriumsalz) versetzt und auf etwa 75 ml aufgefüllt werden. Der Niederschlag wird abfiltriert, 40 ml des Filtrats werden mit etwa 0,8 ml Pyridin auf p_H 5,2 eingestellt, mit Stickstoff belüftet und wie oben polarographiert.

Cu, Ni, Zn und Co können nach dem Extraktionsverfahren innerhalb 3,5 Std, Cu, Ni und Zn nach der Fällungsmethode in 2,5 Std bestimmt werden.

K. Cruse.

Zur polarographischen Bestimmung von Acrylnitril geben W. L. Bird und C. H. Hale[2] folgende Vorschrift an: Werden 0,003 bis 0,013 m Lösungen von frisch destilliertem Acrylnitril in 0,02m Tetraäthylammoniumjodidlösung polarographiert, so tritt bei —2,05 V eine Reduktionsstufe auf, deren Höhe der Konzentration an Acrylnitril linear proportional ist. Vorteilhaft ist hierbei die Verwendung der von Gawron[3] beschriebenen Elektrodenanordnung, nach welcher der Kathodenraum durch eine Celon-Membran von der Anode getrennt ist, so daß das Bodenquecksilber nicht stets erneuert zu werden braucht. Allerdings muß für jede Bestimmung eine neue Membran benutzt werden.

Soll der Acrylnitril-Gehalt von Butadien bestimmt werden, so wird letzteres in mit Trockeneis vorgekühltem 95%igem Alkohol aufgenommen. Eine kleine Menge dieser Lösung, die je 2 ml etwa 0,02 g Acrylnitril enthalten soll, wird auf das 50fache verdünnt und ebenso wie die Eichaufnahmen polarographiert.

---

[1] E. B. Sandell, Colorimetric Determ. of Traces of Metals, 2. Aufl., Intersc. Publ. New York (1950); vgl. diese Z. **133**, 433 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 586 (1952). ESSO Stand. Oil Labor., Baton Rouge, La.

[3] O. Gawron, Analyt. Chemistry **22**, 614 (1950).

In der Luft enthaltenes Acrylnitril läßt sich polarographisch bestimmen, wenn das Nitril durch Einleiten der Dämpfe in 3 mal je 10 ml 95%igem Alkohol von 0° C absorbiert und diese Lösung ebenso wie die butadienhaltige Probe behandelt wird.

Propionitril, β-Chlorpropionitril, Cyanacetamid und α-Oxypropionitril stören nicht, Milchsäurenitril stört nur wenig. Die Genauigkeit der Methode ist mit der der üblichen Methode durch Hydrolyse vergleichbar. Die polarographische Methode erfordert aber einen wesentlich geringeren Zeitaufwand. K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung von Methacrylnitril ist nach L. J. Spillane[1] mit einer Genauigkeit von 3% möglich, wenn folgende Vorschrift eingehalten wird:

Die zu analysierende Lösung wird mit 5 ml 95%igem Alkohol versetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 1,0 ml dieser Lösung wird sodann mit 0,1 ml Tetramethylammoniumbromidlösung auf 50 ml aufgefüllt und sofort zwischen —1,5 und —2,2 Volt (gemessen gegen die Bodenelektrode) bei einer Tropfzeit von 4,72 sec in reinem Wasser und einem Quecksilberfluß von 1,988 mg je Sekunde ($m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 2{,}048$) polarographiert. Die Diffusionsstromhöhe wird mit Eichwerten verglichen nach Berücksichtigung des Diffusionsstroms einer Blindprobe. Vergleichbare Mengen Isobutyronitril stören ebensowenig wie α,β-ungesättigte Aldehyde. *Acrylnitril* kann bei Anwesenheit von Methacrylnitril in gleicher Weise bestimmt werden. K. Cruse.

Über die Möglichkeit der polarographischen Bestimmung von Folsäure im Vitamin B-Komplex stellten G. Varela, M. Ortega und R. Portillo[2] Untersuchungen an. Die Versuche ergaben, daß das Halbstufenpotential der Folsäure in einer Grundlösung von p_H 9 (Natriumtetraborat + 0,1 n KCl-Lösung) bei — 0,727 V liegt. Dieser Wert weicht nur wenig von der von J. B. Duncan und J. E. Christian[3] festgestellten Zahl (— 0,7 Volt) ab. Um Störungen durch die Sauerstoffstufe zu vermeiden, wird der Lösung eine kleine Menge Natriumsulfit zugefügt. Zwischen der Stufenhöhe und der Konzentration der Folsäure besteht in den Grenzen 0,04 m bis 0,0001 m lineare Abhängigkeit. Diese Konzentrationsgrenzen umfassen praktisch alle vorkommenden Fälle. Die Empfindlichkeitsgrenze der Methode liegt bei etwa $1 \cdot 10^{-5}$ m (Galvanometerempfindlichkeit 1/10). Vitamin B_1 (Aneurin), Vitamin B_2 (Riboflavin), Nicotinsäure, Vitamin B_6 (Pyridoxin), p-Aminobenzoesäure, Pantothensäure, Inosit und Cholin stören die Bestimmung der Folsäure nicht. In den polarographischen Spektren erscheinen die Stufen der Nicotinsäure und der Vitamine der B-Gruppe deutlich getrennt von jenen der Folsäure, so daß die Nebeneinanderbestimmung der Stoffe möglich ist. E. Baertich.

Papierchromatographie. Zum Nachweis von *Steroiden in Säugetierblut und -geweben* beschreibt I. E. Bush[4] zwei papierchromatographische Methoden: 1. eine adsorptionschromatographische auf Papier, das mit $Al(OH)_3$ imprägniert ist[5]; 2. eine verteilungschromatographische, bei der als stationäre Phase wäßriges Methanol verwendet wird. Außerdem hat der Verfasser eine Arbeitstechnik entwickelt, die es ermöglicht, Steroide aus verdünnten Lösungen anzureichern. Diese Technik dürfte in der Papierchromatographie allgemein anwendbar sein, und soll deshalb hier ausführlich wiedergegeben werden.

---

[1] Analyt. Chemistry **24**, 587 (1952). All. Chem. and Dye Corp., Morristown, N. J.

[2] An. Real Acad. Farmac. **17**, 143 (1951). Facultad de Farmacia, Madrid.

[3] J. Amer. pharmac. Assoc. **37**, 57 (1948).

[4] Biochemic. J. **50**, 370 (1952). National Inst. f. Medic. Res., Mill Hill, London.

[5] Vgl. S. P. Datta, G. B. Overell und M. Stack-Dunne, Nature (Lond.) **164**, 673, (1949).

a) Arbeitsweise für 0,02—0,2 ml Extrakt:

Der Extrakt wird nicht wie üblich auf einen Startpunkt, sondern auf einer 5—10 mm breiten Bahn aufgebracht, die von der Startlinie bis zum unteren Rand des Papiers läuft (Abb. 1a und b). Nach dem Trocknen chromatographiert man zunächst aufsteigend mit einem Lösungsmittel, in dem die gesuchten Stoffe an der Lösungsmittelfront wandern und läßt es bis zur Startlinie aufsteigen. Bei Steroiden verwendet man eine Mischung von Chloroform und Aethylacetat (1:1), die etwas Methanol enthält. Die Steroide sind dann in einer kleinen rechteckigen Fläche auf der Startlinie konzentriert. (Abb. 1c.)

b) Arbeitsweise für 1—2 ml Extrakt: Der Extrakt wird mit wenig Sudanrot schwach rosa gefärbt und in einem mit seitlichem Ansatz versehenen Reagensglas unter vermindertem Druck bis auf einen Tropfen eingedampft (Abb. 2a, b). Dieser Tropfen wird mit einem Lampendocht aufgenommen, der zuvor 8 Std im SOXHLET mit 90%igem Aethanol extrahiert wurde (Abb. 2c). Man spült das Reagensglas mit 0,1 ml Methanol-Aethylacetat (1:1) aus und nimmt auch diese Lösung mit dem Docht auf. (Abb. 2d, f.) Diese Manipulation wird noch einmal wiederholt, wobei die Waschflüssigkeit meist schon farblos ist (Abb. 2f, g).

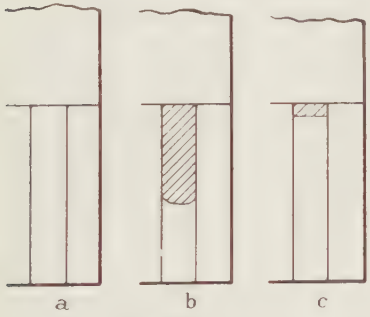


Abb. 1.

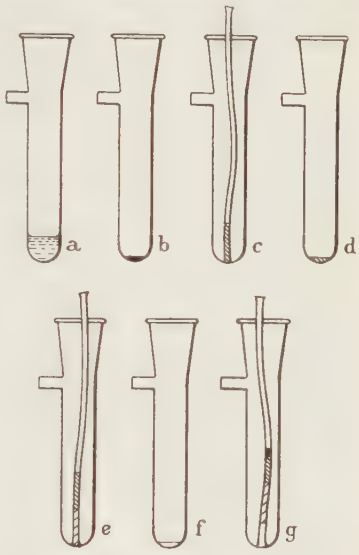


Abb. 2.

Abb. 1. Konzentration von 0,02—0,2 ml Extrakt auf der Startlinie mittels eines Vor-Chromatogramms.

Abb. 2. Anreicherung von größeren Extraktmengen (1—2 ml) in einem Docht.

Der Docht wird dann umgekehrt in eine Glaskappe gehängt (Abb. 3a A), so daß 1—2 cm nach außen herausragen. Der Becher (B) ist mit wenig Aethylacetat gefüllt, das in dem Docht aufsteigt und den Extrakt in etwa 15 min innerhalb des herausragenden Dochtendes konzentriert (Abb. 3b). Kurz bevor man das Chromatogramm ansetzt, zieht man den Docht soweit herunter, daß nur noch 2—3 mm herausragen (Abb. 3c). Wenn der Extrakt in dieser schmalen Zone konzentriert ist (an der Rotfärbung zu erkennen), wird er auf die Startbahn des Chromatogramms gestrichen. Weiter verfährt man wie unter a) beschrieben.

Zur Extraktion der Steroide aus Blut hat sich folgende Arbeitsweise bewährt: Das Blut (bis zu 40 ml) wird allmählich in die vierfache Raummenge von absolutem Methanol eingerührt. Nach 15 min wird vom Eiweiß abgesaugt und der Niederschlag zweimal mit 15 ml warmem Methanol (45° C) gewaschen. Das Filtrat

wird im Vakuum bei 45° C auf 1 ml eingeengt, mit wenig Aethanol geklärt und in 50 ml Aceton gegeben. Man setzt 2—3 Tropfen einer gesättigten Lösung von $MgCl_2$ in Aethanol hinzu, kühlt 30 min mit Eis und saugt ab. Der Niederschlag wird zweimal mit kaltem Aceton gewaschen und das Filtrat wie oben bis fast zur Trockne abdestilliert. Der Rückstand wird mit 50 ml Petroläther (K_p. 40—60° C) aufgenommen. Man wäscht den Destillierkolben mit 50 ml 60%igem Methanol aus und schüttelt mit dieser Waschflüssigkeit die Petrolätherlösung in 3 Anteilen aus. Die vereinigten Methanolextrakte werden mit 15 ml Petroläther gewaschen und bis auf 10 ml abdestilliert. Man füllt diesen Rückstand mit Wasser und 0,5 n Na_2CO_3- Lösung auf 50 ml auf, so daß die Lösung 0,1 n an Na_2CO_3 ist, und kühlt in Eis. Die alkalische Lösung wird sofort 3mal mit je 15 ml Aethylacetat extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden nacheinander mit 10 ml 0,1 n HCl und 10 ml H_2O gewaschen. Die Waschflüssigkeit wird mit 4 ml Aethylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten Aethylacetatfraktionen werden über Na_2SO_4 getrocknet und wie oben beschrieben weiter verarbeitet.

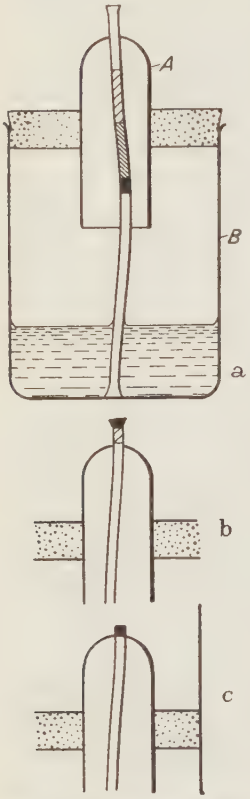


Abb. 3. Anreicherung des Extrakts im Ende des Dochts.

Die papierchromatographische Trennung der Steroide geschieht dann nach einer der folgenden Methoden:

1. Adsorptionschromatographie: Die Filtrierpapierbogen (Whatman Nr. 54 oder 4, 20×54 cm) werden 5—10 sec in eine 50—60° C warme Lösung von $Al_2(SO_4)_3$ (300 g/L) getaucht, die mit 2n-NaOH bis zur eben auftretenden Trübung versetzt worden war. Man hängt die Papierstreifen in einem Glasbehälter auf, verschließt sofort und läßt 15 min abtropfen. Dann pumpt man in den Behälter konz. Ammoniaklösung, bis der Boden 4—6 cm hoch bedeckt ist und läßt die Streifen18 Std. in dieser Atmosphäre hängen. Anschließend wird das Papier zur Aktivierung 24 Std. lang in eine wäßrige Lösung von $CaCl_2$ getaucht. Das $CaCl_2$ soll kalkhaltig sein und eine alkalische Lösung geben. Statt dessen kann auch sehr hartes Leitungswasser verwendet werden. Das so behandelte Papier wird bei Zimmertemperatur getrocknet und ist dann gebrauchsfertig. Man entwickelt aufsteigend (22—30 cm Steighöhe) mit Benzol, Benzol-Chloroform (4:1, 3:1, 2:1) oder Aceton-Benzol (5:95). Zur Sichtbarmachung der Flecke taucht man das sorgfältig getrocknete Papier schnell in eine gesättigte Lösung von Jod in Petroläther. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und dem Wegsublimieren des überschüssigen Jods erscheinen die Steroide als gelbe oder braune Flecken.

2. Verteilungschromatographie. Befriedigende Ergebnisse werden nur mit Lösungsmittelsystemen aus Kohlenwasserstoffen und wäßrigem Methanol erzielt. Folgende Gemische haben sich bewährt:

A) 1000 ml Petrolbenzin (K_p 80—100° C), 800 ml Methanol, 200 ml H_2O. — B) 1. 500 ml Toluol, 500 ml Petrolbenzin, 700 ml Methanol, 300 ml H_2O. — 2. 667 ml Toluol, 333 ml Petrolbenzin, 600 ml Methanol, 400 ml H_2O. — 3. 667 ml Petrolbenzin, 333 ml Benzol, 800 ml Methanol, 200 ml H_2O. — 4. 1000 ml Toluol,

500 ml Methanol, 500 ml H_2O. — 5. 1000 ml Benzol, 500 ml Methanol, 500 ml H_2O. — C. 900 ml Benzol, 100 ml Aethylacetat, 500 ml Methanol, 500 ml H_2O.

Zur Sättigung der Atmosphäre werden beide Phasen in die Chromatographierkammer gegeben (bewegliche Phase auf dem Boden, stationäre Phase in besondere Gefäße) und das Papier über Nacht darin gelassen, bevor das Lösungsmittel zugegeben wird. Zur Lokalisierung der Steroide werden die getrockneten Chromatogramme über Photopapier gelegt und 2—3 sec mit UV-Licht belichtet. Bei Anwesenheit von Verunreinigungen, die UV-Licht absorbieren, empfiehlt sich folgende einfache und empfindliche Reaktion: Das Chromatogramm wird mit einer Lösung von 10 g NaOH in 100 ml 60 Vol % igem Methanol besprüht und bei 60—100° C getrocknet. Die α, β-ungesättigten Ketosteroide erscheinen dann im UV-Licht als leuchtend gelb fluorescierende Flecken. Empfindlichkeit: 2 μg/cm^2.

H. Sperlich.

Mit der *Papierchromatographie von monosubstituierten Guanidinderivaten* befassen sich J. Roche, W. Felix, Yvonne Robin und Nguyen van Thoai[1]. Nach anfänglichen Fehlschlägen gelang eine saubere Trennung dann, wenn das Papier (Whatman Nr. 1) zuvor mit Alkalien imprägniert worden war (0,06—0,2 n Natron- oder Kalilauge oder Phosphatpuffer-Lösung von p_H 12). Man taucht die Papierstreifen z. B. in 0,2 n Natronlauge und trocknet sie an der Luft, bringt Tropfen der Analysenlösung darauf und entwickelt mit einer Mischung von 83—68 Teilen n Butanol, 7 Teilen Wasser und 0—15 Teilen Essigsäure. Um die Guanidine sichtbar zu machen, besprüht man das wieder getrocknete Papier 1. mit einer Mischung von 0,2 ml 40%iger Natronlauge, 0,2 ml 1%iger alkoholischer Naphthollösung, 0,2 ml 40%iger wäßriger Harnstofflösung und 10 ml n Butanol; 2. mit einer Natriumhypobromitlösung, die man durch Versetzen von 100 ml 10%iger Natronlauge mit 0,9 ml Brom und Verdünnen auf das 5fache herstellt. Die Guanidinderivate erscheinen violettrosa bis pfirsichblütenfarbig, und, sofern die Reagenzien fein genug aufgesprüht und die P pierstreifen ohne Erwärmung schnell und vollständig getrocknet werden, sind die Flecke leidlich haltbar. Je mehr Essigsäure die Entwicklermischung enthält, um so weiter trennen sich die Guanidinderivate voneinander. Sie bilden zwei durch einen größeren Abstand getrennte Gruppen: die starken Basen (Methylguanidin, Arcain und Agmatin) einerseits und die Carboxyl- oder Carbonylverbindungen (Glykocyamin, Arginin, Argininsäure und Octopin) andererseits.

F. Neumann.

Nach T. Bersin und A. Müller[2] eignet sich *die Ring-Papierchromatographie* nach G. Zimmermann und K. Nehring[3] auch *zur Trennung von Zuckern*. Werden z. B. Proben aus 3 Tropfen 1%iger Zuckerlösung auf Whatman-Filter Nr. 1 aufgebracht und mit Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) bei Raumtemperatur 3 Std bei 10 Tropfen je Minute zwischen genau horizontalen Plexiglasringen entwickelt, so entstehen sowohl an Luft wie in lösungsmittelgesättigter Atmosphäre die gleichen, etwas elliptischen Ringchromatogramme, die auch eine deutliche Trennung von Komponenten sehr eng benachbarter R_f-Werte anzeigen. Die Ringzonen können im UV-Licht als helle Ellipsen auf blauem Grund gekennzeichnet und Aldosen, Lactose oder Galacturonsäuren mit Anilinphthalat, Ketosen und Saccharose nach Abbau mit Trichloressigsäure durch Naphthoresorzin, Ascorbinsäure mit der Titan-Endiol-Reaktion nach F. Weygand und E. Csendes[4], Sorbit mit

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **233**, 1688 (1951).
[2] Helvet. chim. Acta **35**, 475 (1952). Laboratorien Hausmann AG., St. Gallen.
[3] Angew. Chem. **63**, 556 (1951); vgl. diese Z. **136**, 433 (1952).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **85**, 45 (1951); vgl. diese Z. **136**, 380 (1952).

Bleitetracetat nachgewiesen werden. Von den genannten Zuckern wurden R_f-Werte auf 0,02 Einheiten genau bestimmt.

Ringchromatographisch läßt sich z. B. der Zuckernachweis in Diabetikerharn oder sogar der Nachweis von Arabinose neben Fructose führen, deren R_f-Werte sich nur um 0,01 unterscheiden. K. Cruse.

R. J. Brown[1] hat eine papierchromatographische Methode *zur halbquantitativen Bestimmung von Raffinose in Zuckerrüben* entwickelt. Das Verfahren hat sich besonders bei der Züchtung raffinosearmer Zuckerrübensorten bewährt, da es wegen seines geringen Materialbedarfs bereits Raffinosebestimmungen in einzelnen Rüben gestattet. Es besteht im Prinzip darin, daß der entsalzte Rübenpreßsaft auf einen bestimmten Extraktgehalt eingestellt und neben Vergleichslösungen von bekanntem Raffinosegehalt chromatographiert wird. Zur Entsalzung eignet sich ein Gemisch von 2 Vol. eines Anionenaustauschers (1 RA-400) und 1 Vol. eines Kationenaustauschers (1 R-120). Eine einfache Apparatur mit einer unter dem Ionenaustauscher angebrachten Leitfähigkeitszelle, die den Vorgang der Entsalzung zu kontrollieren gestattet, wird beschrieben. Die entsalzte Flüssigkeit wird auf einen Extraktgehalt von 5 oder 10% eingestellt. Wenn der Preßsaft sehr viel kolloidale Substanzen enthält, ist er vor der Entsalzung mit Kalkmilch bzw. basischem Bleiacetat oder nachher mit Aluminiumhydrosol zu klären. Zur Chromatographie werden je 20 μl von dieser Flüssigkeit und von Vergleichslösungen, die 10% Saccharose und 0,2, 0,4, 0,8 und 1,0% Raffinose enthalten, verwendet. Man entwickelt über Nacht mit einer Mischung von 50 Vol. n-Butanol, 30 Vol. Pyridin, 30 Vol. Wasser und 4,5 Vol. Benzol, trocknet dann die Chromatogramme erst an der Luft und dann 1 Std bei 90° C. Als Sprühreagens bewährte sich am besten eine Mischung von 9 Vol. einer 1%igen Lösung von α-Naphthol in Äthanol und 1 Vol. Phosphorsäure. Nach dem Besprühen läßt man das Papier 30 min an der Luft trocknen und erwärmt dann 5 min auf 90° C. Aus der Farbintensität der Flecken läßt sich durch Vergleich mit den Standardflecken der Raffinosegehalt ermitteln. H. Sperlich.

Den Methoden zur Bestimmung von Glutamin und Asparagin in pflanzlichen Extrakten liegen wenig spezifische Reaktionen zugrunde. Um eine größere Sicherheit der Resultate zu gewährleisten, empfiehlt G. W. Butler[2], Glutamin und Asparagin vor der endgültigen Bestimmung durch Papierchromatographie der Extrakte weitgehend zu reinigen. Zur Darstellung des Extraktes werden 10 g frisches Ray-Gras oder die äquivalente Menge an trockenem Material 3 min in einem Waring-Mischer mit 100 ml 87—80%igem Äthanol bei Zimmertemperatur vermischt. Nach Zentrifugieren und Entnahme der Lösung wird diese bei 40° C im Vakuum eingedampft, bis die Gesamtmenge Alkohol abdestilliert ist. Die zurückbleibende wäßrige Lösung wird auf ein Volumen von 25 ml gebracht und dann zentrifugiert. 20 ml dieses Extraktes werden in einem großen Glasgefäß 20 Std getrocknet; dann wird vorsichtig Luft durch ein Ventil eingeblasen und eine bekannte Menge Wasser (0,5—5,0 ml) je nach dem wahrscheinlichen Amidgehalt des Blattes zugegeben. 20 μl dieser, wenn nötig, filtrierten Lösung werden auf Whatman Nr. 1-Papier mit Phenol-Wassergemisch unter Verwendung der absteigenden Technik chromatographiert[3]. Das System Phenol/Wasser ermöglicht

[1] Analyt. Chemistry **24**, 384 (1952). Res. Labor., Great Western Sugar Co., Denver, Colo.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1300 (1951). Plant Chem. Labor., Dept. of Scient. Ind. Research, Palmerston North, New Zealand.

[3] Vgl. Consden, R., A. H. Gordon u. A. J. P. Martin: Biochem. J. **38**, 224 (1944); vgl. diese Z. **132**, 430 (1951).

eine gute Trennung des Ammoniaks und der Amide, denn die R_f-Werte für die entsprechenden Substanzen sind ungefähr: Ammonium-Ion 0—0,20, Asparagin 0,40, Glutamin 0,55, Arginin 0,55, Alanin 0,55 und Harnstoff 0,73. Glutamin, Arginin und Alanin wandern also gleichschnell. Die beiden Amine stören aber die Endbestimmung von Glutamin nicht, da sie unter den angewandten Hydrolysebedingungen kein Ammoniak entwickeln. Bei 40 Einzelbestimmungen wurden Glutamin zu $95{,}5 \pm 5{,}7\%$ und Asparagin zu $96{,}5 \pm 7{,}8\%$ wiedergefunden. Es werden die Vorteile der beschriebenen Methode gegenüber den anderen Verfahren diskutiert. E. Baertich.

Zur Kontrolle des Reinheitsgrades von Adrenalinpräparaten gibt G. B. West[1] einen papierchromatographischen Test an, der die Feststellung einer Beimengung von Noradrenalin bezweckt. Der Verfasser fordert, daß der Höchstgehalt von Noradrenalin in Adrenalinpräparaten auf 10% begrenzt werde. *Ausführung:* Aufsteigende Methode; Papier: Whatman Nr. 4, Lösungsmittel: n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5). Sprühreagens: 1%ige wäßrige Lösung von Kaliumjodat. Man chromatographiert nebeneinander 0,01 ml der Probelösung (1:1000 in 0,01 nHCl, entsprechend 10 μg Substanz) und 0,01 ml einer gleich starken Lösung von synthetischem Adrenalin, eventuell noch je 0,01 und 0,02 ml einer Lösung von synthetischem Noradrenalin, (1:10000, entsprechend 1 und 2 μg). Nachdem das Lösungsmittel etwa 30 cm über die Startlinie gestiegen ist (etwa 18 Std) wird das Papier 15 min lang in einem warmen Luftstrom getrocknet und mit dem Reagens besprüht. Man erhitzt dann höchstens 2 min auf 100—110° C, wobei Adrenalin ($R_f = 0{,}36$) als rosa, Noradrenalin ($R_f = 0{,}28$) als violetter Fleck sichtbar wird. Die Empfindlichkeit des Nachweises bei dieser Ausführung beträgt 1 μg Adrenalin und 2 μg Noradrenalin. Einwandfreie Adrenalinproben sollen bei diesem Test keinen violetten Fleck mit R_f-Wert 0,28 geben. H. Sperlich.

Ein papierchromatographischer Nachweis der natürlichen Cumarine: Pimpinellin, Isopimpinellin, Bergapten und Isobergapten in den Wurzeln der Pimpinella magna L. und Pimpinella saxifraga L. wurde von A. B. Svendsen[3] beschrieben.

Die Cumarine werden durch Mikrosublimation als Gemisch aus 0,5 g Pflanzenmaterial bei gewöhnlichem Druck isoliert, in Chloroform gelöst und dann papierchromatographiert. Als Lösungsmittel ist brauchbar ein Gemisch von Benzin (Sp. 65—70° C), Benzol und Methanol (25:20:10). In einer mit beiden (Benzin-Benzol und Methanol) Flüssigkeitsphasen gesättigten Atmosphäre einer Chromatographierkammer wird auf einem Papierstreifen 20 · 50 cm das Gemisch der zu chromatographierenden Stoffe aufgebracht, über Nacht im Trog belassen und dann mit der mobilen Phase entwickelt. In etwa 3 Std hat das Chromatogramm eine Länge von 30 cm, die für die Trennung der Pimpinella-Cumarine befriedigend ist. Das Chromatogramm wird dann getrocknet, im UV-Licht untersucht, die fluorescierenden Flecke werden markiert und mit 1%iger alkoholischer Kalilauge besprüht. Durch Bestimmung der R_f-Werte der Flecke und durch Untersuchung der Fluorescenzfarben vor und nach der KOH-Behandlung können die untersuchten Cumarine identifiziert werden. W. Grütz.

Die papierchromatographische Analyse der Porphyrine behandelt eine Arbeit von R. Kehl und W. Stich[3]. Die Trennung der einzelnen Porphyrine bzw. Porphyrinmetallkomplexe gelingt mit Pyridin- bzw. Lutidin-Wasser-Systemen, z. B.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. 4, 95 (1952). Univ. of St. Andrews Medical School, Dundee.

[2] Pharmac. Acta Helvetiae 27, 44 (1952). Univ. Oslo, Norwegen.

[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 289, 6, (1951). Univ. München.

2,6-Dimethylpyridin-Wasser (1 : 1) in Ammoniak-Atmosphäre. Die Steighöhe der Porphyrine ist der Anzahl ihrer Carboxylgruppen umgekehrt proportional. Porphyrinester konnten nicht getrennt werden, da sie an der Lösungsmittelfront wandern.

R_f-Werte der Porphyrine und Porphyrin-Komplexe in 2,6-Dimethylpyridin-Wasser (1 : 1) bei 25° C:

Zahl der COOH-Gruppen	R_f-Wert	Zahl der COOH-Gruppen	R_f-Wert
Uroporphyrin 8	0,26	Mesoporphyrin. 2	0,86
Koproporphyrin 4	0,54	Hämatoporphyrin . . . 2	0,87
Kobalt-Protoporphyrin . 2	0,6	Deuteroporphyrin . . . 2	0,88
Hämin 2	0,7	Äthioporphyrin 0	1,0
Protoporphyrin 2	0,84	Porphyrinester. 0	1,0

H. Sperlich.

Die Bestimmung kleiner Mengen Nicotinsäure neben Nicotinsäureamid gelingt nach E. G. Wollish, M. Schmall und E. G. E. Shafer[1] mit Hilfe der Papierverteilungschromatographie, durch die eine glatte Trennung der beiden Stoffe und auch eine Trennung von anderen Vitaminen erreicht wird. Zur Durchführung der Chromatographie nach der absteigenden Technik dient ein einfacher, in der Originalarbeit abgebildeter Apparat. Als mobile Phase wird mit Wasser gesättigtes Äthylacetat angewendet. Wenn sich die Lösungsfront etwa 40 cm von der Ausgangsstellung entfernt hat (nach etwa 3 Std), trocknet man den Papierstreifen, zerschneidet ihn in ungefähr 2,5 cm lange Stücke und bestimmt in jedem Stück Nicotinsäure colorimetrisch nach einer Modifikation des Verfahrens von A. Arnold, C. B. Schreffler und S. T. Lipsius[2], welches auf der Umsetzung mit Bromcyan und p-Aminoacetophenon, Lösen des gefärbten Reaktionsproduktes in Äthylacetat und Messung der Farbintensität der Lösung bei 420 mμ beruht. Bei der chromatographischen Trennung befindet sich die gesamte Nicotinsäure in den ersten 2,5 cm des Papierstreifens, während Nicotinsäureamid bei p_H 4,9—6,6 entsprechend $R_f = 0{,}37$ wandert. Nicotinsäureamid ist, wie besondere Versuche ergaben, in dem p_H-Bereich 5,0—6,7 beständig. Bei $p_H < 5{,}0$ wurde nach 6 Wochen langem Aufbewahren bei 45° C weniger als 2%ige Hydrolyse zu Nicotinsäure beobachtet. E. Baertich.

Zur papierchromatographischen Trennung und zur Identifizierung von Thiouracil, 5-Methyl- und 5-n-Propyl-Thiouracil geben M. Lederer und H. Silberman[3] folgendes Verfahren an:

Das Gemisch wird in 60%igem Alkohol gelöst. Im Abstand von etwa 3 cm werden dann Proben von 0,02 ml 3 cm vom unteren Rand eines 30 × 30 cm großen Filtrierpapierbogens entfernt aufgebracht und an der Luft getrocknet. Das zu einem Zylinder gerollte Papier wird dann zur Chromatographie nach dem Ansteigeverfahren in zuvor mit Wasser gesättigten Butyl- oder Amylalkohol gestellt und 6—12 Std entwickelt. Das lufttrockene Papier kann entweder mit Joddampf behandelt werden (sämtliche Uracile erscheinen braun auf gelbem Grund), oder es wird nach R. A. McAllister[4] erst mit Dichlorbenzochinonchlorimid in Alkohol

[1] Analyt. Chemistry **23**, 768 (1951). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J.

[2] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **13**, 62 (1941).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **6**, 133 (1952). Newcastle College, Newcastle N. S. W., Australien; Andrews Labor., Sydney, N. S. W., Australien.

[4] R. A. McAllister, Nature (London) **166**, 789 (1950); vgl. diese Z. **135**, 399 (1952); **137**, 77 (1952).

und anschließend mit 0,1 n Natronlauge besprüht, wobei sich Uracile nach einigen Sekunden als mehrere Tage beständige orangegelbe Flecke auf purpurrotem Grund anzeigen.

In Amylalkohol sind die R_f-Werte stärker verschieden als in Butanol. Sie betragen 0,53—0,57 für Thiouracil, 0,64—0,70 für das Methyl- und 0,93—0,95 für das Propyl-Derivat. K. Cruse.

G. Séris[1] schlägt die Papierchromatographie als Mittel zur *Bestimmung der gebräuchlichen Farbstoffe in Lebensmitteln* vor. Zur Trennung der Farbstoffe wird zunächst ein Chromatogramm auf Al_2O_3 empfohlen. Aus den einzelnen Banden sind die Farben mit wenig Wasser zu lösen. Die Lösungen bringt man zur Trockne und löst den Rückstand in wenigen Tropfen Wasser. Mit einem Tropfen (5–7 mm Fleck-Durchmesser) chromatographiert man nun in saurem und alkalischem Milieu. Am besten geeignet ist das Papier von Wathman No 2. Als Lösungsmittel werden 2 Mischungen empfohlen: a) n-Butylalkohol 100 ml, Äthylalkohol 10 ml, Essigsäure 10 ml. b) n-Butylalkohol 100 ml, Äthylalkohol 18 ml, 20%iges Ammoniak (D 0,925). In der Arbeit werden die R_f-Werte für 22 gebräuchliche Farbstoffe angegeben. J. Koch.

Über qualitative Trennungen mittels Elektrochromatographie in zwei und in drei Stufen berichtet H. H. Strain[2] übersichtlich. Ähnlich der Anordnung für elektrophoretische Versuche wird ein 20×20 oder 30×30 cm großer Filtrierpapierbogen (Eaton Dikeman-Papier Nr. 301 oder 320), auf einer glatten Isolierplatte liegend, eventuell mit Kühlung der Platte, mit Elektrolytlösung (am besten schwache Säuren) angefeuchtet und nach Auftropfen von 10—50 μl der 0,005—0,05 m Probelösung auf eine gekennzeichnete Stelle zwischen 2 Platindrähten als Elektroden elektrolysiert. Die Elektroden werden parallel zu 2 Kanten des Papiers aufgelegt und durch eine Glasplatte angedrückt. Mit 160—400 V werden die Chromatogramme in 15—30 min entwickelt und gegebenenfalls zur Trennung in zweiter Stufe mit um 90° versetzten Elektroden wiederholt, worauf eine erneut um 90° versetzte Elektrophorese als dritte Stufe angeschlossen werden kann.

Die Trennung farbloser Ionen wird durch Dämpfen, Besprühen oder Aufbringen eines Reagenses mit einer Bürste sichtbar gemacht. Auch können z. B. Säuren durch Aufpressen des feuchten Elektrochromatogramms auf trockenes p_H-Papier sichtbar gemacht werden. Die Anwendung von mit Testreagens imprägnierten Papieren vergrößert den Anwendungsbereich erheblich, erst recht dann, wenn außerdem das zur Entwicklung verwendete Lösungsmittel (die Elektrolytlösung) ebenfalls gewechselt wird. Schließt man z. B. einer *Trennung von Cd, Cu, Pb, Bi und Hg* aus milchsaurer Lösung eine Trennung in zweiter Stufe mit Milchsäure-Ammoniak-Lösung an, d. h. wird das Elektrochromatogramm zwischendurch mit Ammoniak bedämpft, so wandern Cd, Cu und Hg deutlich schneller als Pb und Bi, so daß die Trennung vervollständigt wird. Ein Wechsel der Elektrolytlösung kann auch erfolgen, indem ein Fleck, der noch mehrere Ionen enthält, wie z. B. *Mn, Co, Ni und Zn*, und die alle gleichschnell wandern, aus dem in erster Stufe erhaltenen Elektrochromatogramm ausgeschnitten, getrocknet und nach Aufpressen auf ein weiteres Papier elektrolysiert wird, welches die neue, zweite oder gar dritte Elektrolytlösung enthält.

Soll der Verlauf der Trennungen mit der Zeit verfolgt werden, so kann auf einem Stapel fest aufeinander gepreßter Bogen analysiert und die Kennzeichnung

[1] Ann. Falsificat. et Fraudes **45**, 110 (1952). Labor. Central de la Répression des Fraudes.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 356 (1952). Argonne National Labor., Chicago, Ill. Vgl. auch Analyt. Chemistry **23**, 816 (1951); siehe diese Z. **136**, 139 (1952).

der Ionen und der von ihnen zurückgelegten Strecken auf einzeln nacheinander abgenommenen Bogen ermittelt werden.

Eine eingehende Diskussion der Fleckengestalt in Abhängigkeit von der Konzentration, auch ein Vergleich mit der Form der Flecken bei rein chromatographischen Untersuchungen, hat ergeben, daß wirksamste Trennung in jedem Fall bei Konzentrationen unterhalb 0,05 m erzielt, die Anwendbarkeit aber durch das elektrochromatographische Verfahren erweitert wird. Die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten bleiben ebenfalls gleich, sofern nicht komplexbildende Reagenzien zugefügt werden, welche die Verhältnisse deutlich ändern, ihrerseits jedoch neue Möglichkeiten für Trennungen eröffnen.

Elektroosmotische Begleiterscheinungen stören in der Regel nicht.

Der Verfasser gibt ausführliche Anweisungen für die Durchführung von Trennungen innerhalb der Ionen der *Silber-, Kupfer-, Eisen- und Aluminiumgruppen*.

K. Cruse.

Trennung und Nachweis von Wismut, Antimon(III), Zinn(IV), Cadmium und Kupfer führten A. Okáč und P. Černý[1] *capillarchromatographisch* aus. Zur Ausführung saugt man mittels Capillare einen Tropfen der zu prüfenden sauren Lösung auf. Die gefüllte Capillare stellt man dann senkrecht auf das Filterpapier (am besten eignet sich Amboceptor Paper, Schleicher & Schüll, N. Y.), so daß sich die Lösung sofort ausbreitet. In die Mitte dieses Tüpfels bringt man mittels einer anderen Capillare Ammoniumpolysulfidlösung. Beim Aufsaugen dieser Lösung bildet sich ein schwarzer Fleck primär ausgefällter Sulfide. Hierauf gibt man in die Tüpfelmitte erneut Ammoniumpolysulfidlösung, so daß das lösliche Sulfoantimonit (Sulfantimonat) entsteht, das aus der Umgebung des Bi_2S_3-Tüpfels verdrängt wird, und nach einigen Minuten unter Zersetzung einen orangefarbenen Ring von Sb_2S_3 (oder Sb_2S_5) bildet. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt bei einem Grenzverhältnis Bi:Sb = 1:100 $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ für Bi, bei Sb:Bi = 1:1000 $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ für Sb. — *Sn(II)-chlorid*lösungen geben mit Ammoniumpolysulfid zuerst einen schwarzen SnS-Tüpfel, der beim Durchwaschen mit Polysulfid sich löst und schließlich einen zentralen gelben SnS_2-Ring bildet. Sind gleichzeitig Antimonsalze vorhanden, so erhält man einen Ring, der an der inneren Peripherie hellgelb von SnS_2, an der äußeren von Sb_2S_5 orangefarben ist, wenn neben einer Konzentration von 0,5 n Sn(II) mindestens 0,01 n Sb(III) zugegen ist. Kleinere Antimonkonzentrationen sind nicht mehr nachweisbar. Auch eine Maskierung der Sb(III)-Ionen mit Weinsäure verbessert nicht die Nachweismöglichkeit. Erst die Umwandlung von SnS_2 in schwarzes HgS gestattet eine Unterscheidung und einen empfindlicheren Sn-Nachweis. Der hellgelbe SnS_2-Ring erscheint dann schwarz, während die Sb_2S_5-Färbung sich in den nächsten 20 min nicht ändert. Für die Umwandlung eignet sich am besten eine wäßrige Lösung von $K_2(Hg[CNS]_4)$, hergestellt aus gleichen Volumteilen 0,1 n $HgCl_2$- und 1 n KCNS-Lösung. Nach Verteilung der Sulfid-Zonen trocknet man das Papier 5 bis 10 min lang bei 70—90° C zwecks Zersetzung von $(NH_4)_2S_x$ und bringt auf die Mitte des Tüpfels die $K_2(Hg[CNS]_4)$-Lösung auf. In Gegenwart von Bi(III) erhält man einen zentralen schwarzen Bi_2S_3-Tüpfel, das SnS_2 zeigt sich als deutlicher schwarzer HgS-Ring an und Antimon tritt an der äußeren Seite als orangegelber Saum auf. In Anwesenheit von Bi(III) beträgt die Empfindlichkeit in einem Probetropfen für Sn(II) $6 \cdot 10^{-5}$, bei einem Grenzverhältnis Sb:Sn = 100:1 beträgt sie $2{,}5 \cdot 10^{-4}$. Handelt es sich um den Nachweis von Sb-Spuren neben Zinn oder Wismut, so reduziert man die Metalle aus der Lösung mit metallischem Eisen. Die abgetrennten Metalle löst man in je einem Tropfen Salzsäure und Salpetersäure, worauf man wie beschrieben verfährt. Bei einem Grenzverhältnis von Sn:Sb = 1000:1 wurde die

[1] Chem. Listy 46, 14 (1932) [Tschechisch]. Naturwiss. Fakultät, Univ. Brünn.

Empfindlichkeit für Sb zu $6 \cdot 10^{-5}$ gefunden. — Der Nachweis von *Cd* neben *Cu*(II) wird wie folgt ausgeführt: Zur ammoniakalischen Lösung der Salze beider Ionen setzt man tropfenweise bis zur Entfärbung 2 n Kaliumcyanidlösung zu und dann noch ein Drittel Überschuß. Größere Mengen Kaliumcyanid stören den Cd-Nachweis. Das Filterpapier tränkt man mit frischer Ammoniumsulfidlösung und in die Mitte des noch feuchten Tüpfels gibt man mittels Capillare die Prüflösung. Es entsteht ein zentraler gelber CdS-Tüpfel, der nur bei hohen Cu-Konzentrationen von einem dunkleren Ring umgeben ist. Ni(II), Co(II), Zn(II) stören nicht. Nur Hg(II) stört bei einem Grenzverhältnis Hg:Cd = 1:1. Die Empfindlichkeit des Cd-Nachweises beträgt 1 bis $3 \cdot 10^{-4}$, neben der 100fachen Menge Kupfer. Die Empfindlichkeit kann beträchtlich durch Zugabe von 1—2 Tropfen einer 1%igen Lösung von Fluorescein in Alkohol je ml Prüflösung erhöht werden. Im filtrierten UV-Licht ist zu erkennen, daß CdS die Fluorescenz der Lösung vollkommen löscht. Der Tüpfel erscheint schwarz, er ist scharf begrenzt und von grün fluorescierender Zone umgeben. In weiterer Entfernung wird der Tüpfel ebenfalls dunkler, weil das dort befindliche Kupfer ebenfalls die Fluorescenz auslöscht. Die Empfindlichkeit des Cd-Nachweises beträgt $6 \cdot 10^{-6}$ bei einem Grenzverhältnis Cu:Cd = 1000:1. Pb, Cr(III), Bi, Co(II), Ni(II) und Zn stören bei 100facher Menge gegenüber Cd nicht. H. Freytag.

T. Sakaguchi und H. Yasuda[1] haben die *papierchromatographische Bestimmung der Kationen K, Na, NH_4, Mg und Li als Chloride* beschrieben. Läßt man nach Entwickeln des Chromatogramms mit neutralem Propylalkohol, dem 10% Methanol zugesetzt sind, den Papierstreifen an der Luft trocknen und besprüht dann mit 5%iger Silbernitratlösung, setzt anschließend diffusem Licht aus und wäscht mit Wasser nach, so ist eine gute Trennung aller 5 Kationen feststellbar. Die gleiche Trennung gelingt mit Butanol-Methanol (3:7) und Amylalkohol-Methanol (3:7). Allein die Trennung von Mg und Li ist schwierig. Sie kann durch Zugabe von 2% Oxin zum Lösungsmittelgemisch verbessert werden.

Die Tatsache, daß die Trennung auch bei Abwesenheit von Wasser erfolgt, weist darauf hin, daß eher eine selektive Adsorption denn das Verteilungsgleichgewicht in nicht mischbaren Lösungsmitteln für die Trennung maßgebend ist. Versuche haben ergeben, daß die papierchromatographische Trennung auf einem Gleichgewicht zwischen dem Adsorptionspotential oberflächenaktiver Substanzen und ihrer Solvatationskraft beruhen muß. K. Cruse.

Silicium, Bor und Molybdän lassen sich nach A. Lacourt, G. Sommereyns und M. Claret[2] als Anionen der entsprechenden Natriumsalze chromatographisch auf Papier trennen. Die Chromatogramme können im Mikromaßstab mit Aceton-Chlorwasserstoff (5 Vol% konz. Salzsäure) in einer mit 2-Butanon (5 Vol% konz. Salzsäure) gesättigten Atmosphäre entwickelt werden. Die Entwicklung dauert etwa 60 min. Nach der Elution mit Wasser läßt sich Bor absorptiometrisch auf ±3% wiederfinden. R. Lang.

Zur papierchromatographischen Trennung des Urans von Aluminium und Eisen entwickeln A. Lacourt, G. Sommereyns und J. Soete[3] die Chromatogramme im Mikromaßstab mit Aceton-Chlorwasserstoff (5 Vol% konz. Salzsäure) in einer mit Benzol gesättigten Atmosphäre in 75—175 min. Die Elution und die folgende polarographische Bestimmung im Eluat lassen sich bei 50 µg Uran auf —4% genau

[1] J. pharmac. Soc. Japan **71**, 1469 (1951) [Japanisch] nach engl. Zus.fass. referiert. Pharmazeut. Inst. d. Univ. Chiba, Japan.

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 444 (1951). Freie Univ. Brüssel.

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 348 (1951).

ausführen. Die Bestimmung von Aluminium und Eisen wurde schon früher angegeben[1]. R. Lang.

Säulenchromatographie. *Die chromatographische Trennung von 16 biologisch wichtigen organischen Säuren in Früchten (Tomaten)* haben W. A. Bulen, J. E. Varner und R. C. Burrell[2] vorgenommen, indem sie die *Trennung an Silicagel* nach F. A. Isherwood[3] mit einer Reihe von n-Butanol-Chloroform-Gemischen modifizierten.

Als Adsorbens dient gewässerte Kieselsäure mittlerer Körnung, die 24 Std bei 100° C getrocknet wird. Zur Entwicklung der Chromatogramme wurden Gemische von 5—50% n-Butanol in Chloroform verwendet. Entwickelt wird an einer 15 cm langen Säule von 12 mm Durchmesser, die mit etwa 8 g Silicagel gefüllt ist, das mit 5,5 ml 0,5 n Schwefelsäure angerührt und mit 60—70 ml Chloroform unter 5—10 cm Hg-Druck eingefüllt wird. Eine Probe organischer Säure, etwa 10—100 mg in 0,5 ml 0,5 n Schwefelsäure enthaltend, wird dann, mit 1 g Silicagel vermengt, mittels 2—3 ml Chloroform auf die Säule aufgebracht. Unter einem Überdruck von 2—5 cm Hg wird dann nacheinander mit 100 ml 5%, 135 ml 15%, 100 ml 25%, 300 ml 35% und 150 ml 50%igem Butanol-Chloroform-Gemisch entwickelt (Tropfgeschwindigkeit 80 ml je Stunde). Fraktionen von etwa 3 ml werden in 8—10 ml kohlensäurefreiem Wasser aufgefangen und mit Phenolrot als Indicator mit 0,01 n Natronlauge unter kräftigem Schütteln titriert.

Aus einem Säuregemisch wurden in dieser Versuchsanordnung *Essigsäure*, *Brenztraubensäure*, *trans-Aconitsäure*, *Maleinsäure*, *Citronensäure*, *Isocitronensäure* und *Weinsäure* vollkommen getrennt von a) *Glutarsäure*, *Fumarsäure* und *Ameisensäure*, b) von *Milchsäure*, *Bernsteinsäure* und *α-Ketoglutarsäure* sowie c) von *Oxalsäure*, *Glykolsäure* und *cis-Aconitsäure*. Fraktionen, die diese Gruppen a, b und c enthalten, werden einer 2. chromatographischen Trennung unterworfen, wodurch auch die Isolierung der darin enthaltenen Säuren möglich ist, wenn folgende Angaben berücksichtigt werden: Gruppe a) wird nach Ausschütteln der Fraktion mit Wasser, Abdampfen und Aufnehmen mit der äquivalenten Menge 4 n Schwefelsäure mit 1 g Silicagel vermischt und auf eine 60 cm lange Säule von 7 mm Durchmesser (angesetzt aus 12 g Silicagel mit 8,5 ml 0,5 n Schwefelsäure) gegeben und bei einer Tropfgeschwindigkeit von 30 ml je Stunde mit 20%igem Gemisch entwickelt. Gruppe b) wird ebenfalls ausgeschüttelt, der wäßrige Auszug der Natriumsalze wird auf 10 ml eingeengt und dann mit 2 ml 1%iger Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10%iger Schwefelsäure versetzt. α-Ketoglutarsäure kann dann mit Äther entfernt werden. Aus dem wäßrigen Auszug können die freien Säuren (nach Abdampfen und Aufnehmen mit Schwefelsäure) mit 25%igem Gemisch an der Säule getrennt werden. In Gruppe c) wird der wäßrige Auszug auf 10 ml eingeengt und dann Oxalsäure als Calciumoxalat in üblicher Weise abgetrennt. Die Filtrate werden zur Trockne eingedampft, mit 1 ml 0,5 n Schwefelsäure aufgenommen und 1 Std bei 65°C gehalten, wodurch vorhandene *cis*-Aconitsäure quantitativ in die Transform umgewandelt wird. Mit 20%igem Gemisch sind dann *trans*-Aconitsäure und Glykolsäure trennbar.

Der Fehler der Bestimmungen beträgt höchstens 5%. Nur von Ameisensäure und Oxalsäure wurden etwa 85% der Einwaage wiedergefunden. 2—10 μval einzelner Säuren werden noch erfaßt. K. Cruse.

---

[1] Lacourt, A., G. Sommereyns u. a.: Nature **163**, 999 (1949); vgl. diese Z. **132**, 400 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 187 (1952). Dept. of Agricult. Biochem., Ohio State Univ., Columbus, Ohio.

[3] Biochemic. J. **40**, 688 (1946).

Zur Analyse von Aldehyd-Keton-Gemischen, die bei der Ozonolyse zwecks Bestimmung komplizierter Olefingemische entstehen, arbeiteten B. E. Gordon, F. Wopat jr., H. D. Burnham und L. C. Jones jr.[1] eine Methode aus, die sich der *chromatographischen* Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone und ihrer spektrophotometrischen Bestimmung und röntgenographischen Identifizierung bedient[2].

Für die Chromatographie dient ein 35 mm weites, unten verengtes Rohr, in das zunächst eine 1 cm hohe Glaswolleschicht kommt. Darüber preßt man in 2—3 cm Abschnitten mit 75—100 Pfund Druck eine durch 24stündiges Erhitzen auf 170 bis 200° C aktivierte Mischung von 2 Gew.-Teilen gefällter *Kieselsäure* und 1 Gew.-Teil *Celit* (Filtrierhilfe) bis zu einer Säulenhöhe von 20 cm ein. Die Hydrazone werden in Anlehnung an H. A. Iddles und C. E. Jackson[3] wie folgt hergestellt: Unter Rühren fügt man langsam ca. 10 ml der alkoholischen Lösung eines Milliäquivalents der Aldehyde und Ketone in 100 ml einer gesättigten 2,4-Dinitrophenolhydrazin-Lösung in 2 n Salzsäure. Man digeriert eine Stunde bei 0° C und saugt ab. Nach dem Waschen mit 100 ml Wasser trocknet man im Vakuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute wird ermittelt und ein abgewogener Teil der getrockneten gemischten Hydrazone (ca. 35—60 mg) in 10—20 ml Chloroform gelöst und auf die Säule gegeben. Sobald das Chloroform aufgesaugt ist, setzt man 50 ml Petroläther zu und percoliert in das Adsorbens. Hierauf füllt man die eigentliche Entwicklerlösung auf die Säule, zunächst bestehend aus Petroläther mit 2 Vol% Äthyläther und drückt sie mit Stickstoff mit 2—5 Pfund je Quadratzoll durch. Mit zunehmender Trennung der Banden erhöht man den Äthergehalt bis zu etwa 10 Vol%. Die jeder Bande entsprechende Elutionslösung wird gesammelt (500 ml Erlenmeyer-Kolben). Die relative Adsorptionsstärke der Hydrazone entspricht der Reihenfolge Formaldehyd > Acetaldehyd > Aceton > Propionaldehyd > Methyläthylketon > n-Butyraldehyd > Isobutyraldehyd. Alle geprüften Hydrazone besitzen nahe 356 mμ ein breites Absorptionsband[4]. Für die qualitative und quantitative Analyse von Mischungen ist die Absorptionsmessung kaum brauchbar, dagegen eignet sie sich gut zur Bestimmung der Gesamtmenge eines reinen bekannten Hydrazons. Dazu löst man das Hydrazon in Chloroform und verdünnt zu einem solchen Volumen V in Litern, daß die optische Dichte D bei 365 mμ etwa 0,2—0,6 beträgt. Ist K der Extinktionskoeffizient (aus einer Tabelle im Original zu entnehmen), so erhält man die Hydrazonmenge in mg $= 100\, D \cdot V/K$.

Die bei der chromatographischen Trennung erhaltenen Produkte sind meist nicht rein genug, um durch ihre Schmelzpunkte identifiziert werden zu können. Die Verfasser verwenden deshalb zur Identifizierung die bereits von G. L. Clark, W. J. Kaye und T. D. Parks[5] für den gleichen Zweck empfohlene Untersuchung der Röntgenstrahlen-Streuung. Die entsprechenden Daten werden für eine Reihe von in reinstem Zustande dargestellten 2,4-Dinitrophenylhydrazonen festgestellt. Mit diesen Daten werden die an unbekannten Proben erhaltenen Werte verglichen. Das gesamte Untersuchungsverfahren ist sehr mühsam und nur für Forschungsarbeiten geeignet. H. Freytag.

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1754 (1951). Shell Oil Co., Inc., Wood River, Ill.

[2] Vgl. dazu R. G. Rice, G. J. Keller und J. G. Kirchner, Analyt. Chemistry **23**, 194 (1951); vgl. diese Z. **136**, 141 (1952).

[3] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **6**, 454 (1934); vgl. diese Z. **106**, 70 (1936).

[4] Braude, E. A., u. E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. **1945**, 498; J. D. Roberts, u. C. Green, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 214 (1946).

[5] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 310 (1946).

E. F. Phares, E. H. Mosbach, F. W. Denison jr., S. F. Carson, M. V. Long und B. A. Gwin[1] beschreiben eine *verteilungschromatographische Methode zur Trennung organischer Säuren in biologischem Material.* Als Lösungsmittel werden Butanol in Chloroform (hergestellt nach F. A. Isherwood[2]) und Äthyläther verwendet. Die organischen Lösungsmittel werden vor Benutzung mit 0,5 n Schwefelsäure durch Schütteln gesättigt. Träger der stationären Phase ist *Celit 545.* — *Arbeitsweise:* Als Kolonnen verwendete man Röhren aus Borsilicatglas, die unten mit einer Glasfrittenplatte und einem Absperrhahn versehen waren. Die Standardgröße war 45 × 1 cm, für orientierende Versuche und zur Analyse geringer Mengen (unter 0,1 Millimol) dienten kleinere Röhren (10 × 1 cm), zur Trennung von Bernsteinsäure, α-Ketoglutarsäure und Malonsäure bewährten sich etwas größere Kolonnen (65 × 1,5 cm). Die stationäre Phase (0,5 n H_2SO_4) wird sorgfältig mit Celit 545 gemischt (ca. 8 ml/10 g). Für eine Standardkolonne werden etwa 12 g Celit benötigt. Das feuchte Celit wird in der organischen Phase aufgeschwemmt in die Kolonnen gegeben und festgestampft. Die wäßrige Lösung der Natriumsalze der organischen Säuren wird zuvor in einer weithalsigen konischen Flasche im Vakuum auf 0,25 ml oder ein kleineres Volumen eingedampft. Bei leicht zersetzlichen Säuren, z. B. α-Ketoglutarsäure, nimmt man das Konzentrieren bei neutraler Reaktion und Zimmertemperatur vor. Dann nimmt man das Konzentrat mit genügend Celit auf (ca. 0,5 g oder weniger), kühlt die Mischung in Eis, säuert mit 4—8 Tropfen 25%iger Schwefelsäure an und bringt sie quantitativ auf die Celit-Säule, deren Oberfläche mit 1—2 ml des Lösungsmittels bedeckt ist. Nach dem Feststampfen der obersten Celit-Schicht läßt man die überstehende Flüssigkeit genau bis zur Oberfläche der Säule ab und wiederholt diesen Waschprozeß nach Zugabe von 1—2 ml des Lösungsmittels. Dann läßt man das Lösungsmittel mit einer Geschwindigkeit von 0,5—1 ml/min durch die Säule laufen und fängt das Eluat mit einem automatischen Fraktionssammler auf. Zweckmäßig gibt man zu der Analysenlösung von vornherein einige Tropfen einer wäßrigen Phenolrotlösung, da die wandernde rote Zone eine gute Kontrolle ermöglicht, ob die Säule gleichmäßig gefüllt ist. Die organischen Säuren werden mit 0,1 n Natronlauge bestimmt. Die Identifizierung der einzelnen Säuren erfolgt durch spezifische Reaktionen oder papierchromatographisch. H. Sperlich.

Die Bestimmung von Thorium in Monazitsand sowie von Thorium und Uran in Uranothorianit durch *Chromatographie an Cellulose* wurde von N. F. Kember[3] ausgearbeitet. Auf Grund der unterschiedlichen Löslichkeit von Thornitrat und Uranylnitrat in salpetersäurehaltigem Äther können nach dieser Methode beide Elemente voneinander und von weiteren Metallen durch chromatographische Extraktion an einer Cellulose-Säule getrennt werden.

Zur Bestimmung von Thorium in Monazitsand wird folgende Vorschrift angegeben: Eine Probe, nicht mehr als 0,25 g Thoroxyd enthaltend, wird im Platintiegel mit 10 ml Flußsäure auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Dann wird dreimal mit 20 ml 5%iger Flußsäure aufgenommen und jedesmal filtriert. Dadurch wird die störend wirkende Phosphorsäure entfernt. Der so gereinigte Sand wird im Tiegel mit der 5fachen Menge Ätzkali 45 min aufgeschlossen, der Aufschluß dann mit 200 ml Wasser aufgekocht. Die ausgeflockten Hydroxyde werden dekantiert und gewaschen[4], in 20 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und zur Trockne eingedampft. Mit 5 ml Wasser, 0,2 ml konzentrierter Salpetersäure und

[1] Analyt. Chemistry **24**, 660 (1952). Biol. Div., National Lab., Oak Ridge, Tenn.
[2] Biochem. J. **40**, 688 (1946).
[3] Analyst (Lond.) **77**, 78 (1952). Chem. Res. Labor., Teddington, Middlessex.
[4] Eine besondere Vorrichtung hierzu wird angegeben.

0,5 ml 20%iger Wasserstoffperoxydlösung wird dann nacherhitzt. Schließlich werden noch 2 ml konzentrierte Salpetersäure zugefügt.

Die Cellulose-Trennsäule[1] wird in Äther angesetzt, der 12,5 Vol% konzentrierter Salpetersäure enthält, und mit der gleichen Lösung nach Aufbringen der Probelösung eluiert. Eine 75 mm lange Trennsäule (entsprechend etwa 6 g) ist ausreichend. Wenn 600 ml eluiert sind, wird das Eluat mit 100 ml 30%iger Ammoniaklösung versetzt, der Äther wird abdestilliert und die noch saure Lösung mit Ammoniak gerade neutralisiert. In salzsaurer Lösung (25 ml konzentrierter Salzsäure je 400 ml) wird mit 20 g Oxalsäure gefällt. Das Oxalat wird abfiltriert und nach Glühen auf 850° C als Thoriumdioxyd gewogen.

Man kann die Probe auch in heißer Schwefelsäure lösen, das Oxalat fällen und dieses in Nitrat überführen. Sämtliches Oxalat muß hierbei sicher zerstört sein, da andernfalls die Chromatographie erheblich gestört wird.

Von Uranthorianit werden 0,4—0,5 g mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure vorsichtig im zugedeckten Glas 2 Std erwärmt und dann mit 5 ml Wasser verdünnt. Ist die Probe nicht klar gelöst, wird der Rückstand mit Ätzkali aufgeschlossen. Die aus dem Aufschluß gewonnenen Hydroxyde werden der salpetersauren Lösung zugefügt. Nach Abdampfen zur Trockne wird mit 5 ml Wasser aufgenommen, mit Wasserstoffperoxyd behandelt und mit 2 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt.

Die Chromatographie dieser Lösung erfolgt an einer 15 cm langen Säule, die in Äther mit nur 3 Vol% konzentrierter Salpetersäure angesetzt und eluiert wird. 150 ml Eluat werden hergestellt und das Uran darin nach bekannten Verfahren bestimmt. Die Chromatographie wird dann erst mit 12,5% Salpetersäure enthaltendem Äther zur Extraktion des Thoriums fortgesetzt.

Beide Verfahren werden durch Begleitelemente nicht gestört. Bei zu langer Extraktion wird Yttrium als nächstes, am leichtesten extrahierbares Element, mit eluiert. Die Analysenmethode liefert Ergebnisse, die mit bekannten Verfahren sehr gut übereinstimmen. K. Cruse.

Zur Erkennung kleiner Mengen Kobalt wird von Ricardo O. Bach und Antonio A. Garmendia[2] die chromatographische Adsorption der Kobaltkomplexverbindung mit β-Nitroso-α-naphthol aus Benzol herangezogen. Die ursprüngliche Lösung kann eine Verdünnung von 1:2000000000 besitzen. Die Eluate werden colorimetrisch gemessen, wobei die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes die Arbeitsweise sehr erleichtert. Zur Bestimmung dienen eine 0,1%ige Lösung von β-Nitroso-α-naphthol, ferner 5 n Schwefelsäure sowie eine alkalische Tartratlösung nach W. Jung, C. E. Cardini und M. Fuksman[3], die man sich aus 141 g Kaliumnatriumtartrat, 40 g Natriumhydroxyd und Wasser bis auf 1000 ml herstellt. Als Testlösung verwendet man das Hexahydrat von Kobaltnitrat (99,75%). Die Füllung der Säule erfolgt mittels besonders hergestelltem *Aluminiumoxyd*. Die Durchführung der Absorption wird nach bekannter Methode vorgenommen. E. Baertich.

Die Titrationsverfahren mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III bzw. „Trilon B" der Bad. Anilin u. Sodafabrik oder „Versene" in den USA), die G. Schwarzenbach, ferner R. Přibil u. a. für Makromethoden ausgearbeitet haben, wurden von H. Flaschka[4] auf Mikrobestimmungen übertragen, für die sie sich infolge ihrer Einfachheit und Exaktheit gerade in sehr verdünnten Lösungen be-

[1] Vgl. F. H. Burstall und R. A. Wells, Analyst **76**, 396 (1951); vgl. diese Z. **137**, 34 (1952).

[2] An. Asoc. quim. argent. **39**, 11 (1951).

[3] An. Asoc. quim. argent. **31**, 122, 191 (1943).

[4] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien), **39**, 38 (1952). Lack- und Farbenwerke A. Zankl Söhne, Graz-Cösting.

sonders gut eignen. Es können noch Mengen von etwa 30—100 μg mit einem Fehler von etwa 1% titriert werden. Zwischen 100 μg und 1 mg liegt der Fehler unter 1%. Allgemein ist es nötig, zur Aufbewahrung der Lösungen Glasgefäße zu verwenden, die keine Ca- und Mg-Ionen abgeben, das destillierte Wasser soll durch Durchlaufen durch eine Säule Wofatit KS gereinigt werden. Indicatoren wie Erichromschwarz T oder Murexid verwendet man in fester Form, im Verhältnis 1:200 mit festem Natriumchlorid verrieben; ferner arbeitet man mit 0,01 molarer Komplexonlösung und 2 ml Mikrobürette mit 1/100 Teilung bzw. mit 0,001 molarer Lösung und 10 ml Bürette mit 1/50 Teilung.

Titration von Magnesium. Man versetzt die neutrale Lösung mit 1—2 Tropfen Puffer je ml (für p_H 8—10 dient eine Lösung von 35 ml 25%igem Ammoniak und 5,4 g Ammoniumchlorid in 100 ml Wasser), fügt Erichromschwarz T bis zur deutlichen Weinrotfärbung zu und titriert bis zum Umschlag nach Blauviolett und bis der letzte Rotstich verschwunden ist. — *Titration von Calcium.* Zur neutralen Lösung gibt man eine kleine Menge Magnesiumkomplexonat von genau stöchiometrischer Zusammensetzung, damit durch das stärker komplexonbindende Calcium Magnesium in Freiheit gesetzt wird, welches einen scharfen Endpunkt bei der Calciumtitration bewirkt. Statt des festen Mg-Komplexonates kann man der Lösung auch 1—2 Tropfen eines Lösungsgemisches äquivalenter Mengen Komplexon- und $MgCl_2$-Lösung zufügen. — *Titration von Kupfer.* Die neutrale Kupferlösung versetzt man bis zur Bildung von Tetramminblau mit verdünntem Ammoniak, gibt Murexid bis zur deutlichen Gelbfärbung zu und titriert bis zum Umschlag in ein leuchtendes Violett. — *Titration von Nickel.* Man versetzt die neutrale Lösung mit 4—5 Tropfen Pufferlösung je ml, gibt Murexid bis zur kräftigen Gelbfärbung zu und titriert bis zu einem leuchtenden Violett. — *Titration von Zink bzw. Cadmium.* Die neutrale Lösung versetzt man mit 1—2 Tropfen Puffer je ml und titriert mit Erichromschwarz T als Indicator zum Umschlag von Weinrot nach Reinblau. Der Umschlag ist überaus scharf. — *Titration von Eisen.* Die das Eisen nur in dreiwertiger Form enthaltende Lösung bringt man mit verdünntem Ammoniak auf p_H 2 (beginnende Verfärbung von Kongopapier; zu saure Lösungen ergeben Überwerte) und sorgt für genügende Verdünnung auf etwa 0,001 Molarität (zu konzentrierte Lösungen ergeben Unterwerte). Nach Zugabe von Komplexon und einem Körnchen Sulfosalicylsäure titriert man bei 50—60°C von Rot nach Blaßgelb (fast farblos). — *Titration von Mangan.* Zur schwachsauren oder neutralen Lösung fügt man eine überschüssige Menge Magnesiumkomplexonat genau stöchiometrischer Zusammensetzung, wodurch Mangan komplex gebunden und die äquivalente Menge Magnesium frei wird. Diese wird nach Zusatz der Pufferlösung wie bei Magnesium angegeben titriert. — *Titration von Blei bzw. Quecksilber.* Die schwach saure Lösung versetzt man mit überschüssiger Lösung von Zinkkomplexonat, die man zuvor durch Mischen genau berechneter, auf einander eingestellter etwa 0,1 molarer Zink- und Komplexonlösung bereitet hat, und neutralisiert gegen eine Spur Methylrot mit verdünntem Ammoniak. Nach Zugabe von 1—2 Tropfen Pufferlösung je ml Lösung und Erichromschwarz T bis zur deutlichen Rotfärbung titriert man bis zum Umschlag nach Reinblau. — *Titration von Kobalt.* Die möglichst neutrale Lösung versetzt man mit einigen Tropfen gesättigter Ammoniumacetatlösung, fügt Murexid bis zur Rosafärbung zu, sodann tropfenweise 2%iges Ammoniak bis zum Umschlag nach Gelb, schließlich titriert man mit Komplexonlösung bis zum Umschlag nach leuchtend Violett. — In organischen Verbindungen kann man Kobalt ohne Trennung bestimmen, wenn man gleiche Teile Probelösung und Butanol mit Ammoniumrhodanid sättigt, wovon noch ein Bodenkörper vorhanden sein soll. Zur klaren blauen oder grünen Flüssigkeit gibt man etwas gesättigte Ammoniumacetatlösung und titriert mit Komplexon bis zum Umschlag von Blau nach Rot. H. Zellner.

Über die Mikrobestimmung von Magnesium, Calcium und Zink mittels Komplexon (Trilon B) macht E. W. DEBNEY[1] folgende Angaben:

1. Unter Verwendung von *Eriochromschwarz T* wird bei p_H 10 für Zink eine Grenzempfindlichkeit bis $1{,}5 \pm 0{,}5\ \mu g$, für Magnesium von $12 \pm 4\ \mu g$ (bei Anwesenheit von 1% Zn) bzw. von $12 \pm 8\ \mu g$ (bei Abwesenheit von Zn) erreicht. Ca, Mg und Zn können dabei nicht unterschieden werden.

2. Calcium kann bei p_H 12 mit *Murexid-Indicator* bis zu $10 \pm 4\ \mu g$ herab bestimmt werden. Etwa vorhandenes Kupfer wird als Ca miterfaßt. Magnesium wirkt bei dieser zweiten Bestimmung nicht ein.

Vorschriften. 1. 5 (bzw. 1) ml der zu prüfenden 0,001—0,0001 ml Lösung in einem Mikrogläschen versetzt man im ersten Fall mit 1 ml Pufferlösung (n NH_4Cl-Lösung + n NaOH-Lösung) und 3 Tropfen Erichromschwarz T-Indicator. Die Flüssigkeit färbt sich schwach weinrot. Zur Titration auf Zink benützt man eine 0,0001 m, zur Titration auf Magnesium eine 0,0005 m Komplexonlösung. Der Endpunkt ist erreicht, wenn keine Rotfärbung mehr zu sehen ist, sondern die Lösung eine blaßgraue Färbung angenommen hat, die nach Zusatz eines weiteren Tropfens Komplexon in Grün übergeht. Da die Farbentwicklung langsam erfolgt, wartet man vor jedem neuen Zusatz 30 sec. — 2. Die auf Calcium zu prüfende Lösung versetzt man mit 1 ml n Natronlauge und 3 Tropfen einer wäßrigen gesättigten Ammoniumpurpurat- (Murexid-)Lösung und titriert mit 0,001 m Komplexonlösung, bis die anfängliche Rosafärbung in Purpur umschlägt, was bei Tageslicht (Nordfenster), aber nicht bei künstlichem Licht gut zu beobachten ist. — Für höhere Konzentrationen muß die Menge der Indicatoren bei beiden Methoden erhöht werden und für je 5 ml zugesetzter Komplexonlösung muß um 1 ml Pufferlösung mehr zugegeben werden. Die Reagenzien sind in einer Blindprobe auf Verunreinigungen zu prüfen. Ein Überschuß an Erichromschwarz maskiert die weinrote Färbung. In den sehr verdünnten Lösungen sind die Indicatorumschläge nicht mehr sicher reversibel. Über Anwendungen der Methoden soll später berichtet werden. H. ZELLNER.

Für die maßanalytische Bestimmung von Barium eignet sich, wie T. J. MANNS, MARGARET U. RECHOVSKY und A. J. CERTA[2] feststellten, die Titration mit Ca- und Mg-haltiger Versenat- (Komplexon III-) Lösung unter Verwendung von Erichromschwarz T als Indicator. Die gleichzeitige Anwesenheit von Calcium und Magnesium in der Maßflüssigkeit verschärft den Farbumschlag des Indicators am Ende der Titration, ähnlich wie dies die Anwesenheit von genügend Magnesium bei der Calciumtitration bewirkt. — *0,1 n Versenatlösung.* Man löst 2,6 g $MgCl_2 \cdot 2\ H_2O$ und 28,0 g Dinatriumversenat in CO_2-freiem Wasser, das 7,9 ml carbonatfreie 50%ige Natronlauge (Öllauge) enthält, und füllt mit CO_2-freiem Wasser zu 1 Liter auf. Der Titer der Versenatlösung wird gegen 1%ige Bariumacetatlösung von gravimetrisch genau bestimmtem Gehalt gestellt. *Indicator:* 0,025 g Eriochromschwarz T werden mit 25 g NaCl zu einem homogenen Pulver verrieben. — *Ba-Bestimmung:* Man verdünnt die zu untersuchende Lösung, die etwa 0,5 g Bariumacetat enthält, mit Wasser auf 250 ml, bringt mit einigen Tropfen Eisessig auf p_H 5,0, erhält 5 min im schwachen Sieden und versetzt nach raschem Abkühlen mit 10 ml Pufferlösung (8,25 g NH_4Cl + 113 ml konzentrierter Ammoniaklösung, auf 1 Liter mit CO_2-freiem Wasser verdünnt). Nach Zufügen von 0,4 g Indicator titriert man zunächst rasch, gegen Ende langsamer mit der Versenatlösung unter Rühren und achtet darauf, daß während der Titration möglichst wenig CO_2 aus der Luft aufgenommen werden kann. Bei Beleuchtung mit einer Wolframdrahtlampe

[1] Nature (Lond.) **169**, 1104 (1952). College of agriculture, Edinburgh.

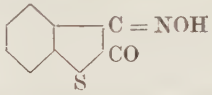
[2] Analyt. Chemistry **24**, 908 (1952). Philco Corp., Lansdale, Pa.

wird das Titrationsende am vollständigen Verschwinden der Rosafarbe der Lösung scharf erkannt. Ein weiterer Tropfen Maßflüssigkeit darf keine Farbänderung mehr bewirken. — Die Analysenergebnisse von Bariumacetatlösungen stimmen mit den gravimetrisch gefundenen Werten sehr gut überein. W. Gottwald.

Eine beständige Form des Eriochromschwarz T-Indicators stellt stellt J. D. Porter[1] in der Weise her, daß er Filtrierpapier mit der Methanollösung des Farbstoffs tränkt, bis das Papier eine tiefschwarze Färbung angenommen hat. Getrocknete Streifen des Indicatorpapiers werden beim Titrieren in die gepufferte Analysenlösung getaucht und geben genügend Farbstoff an die Lösung ab, um den Farbumschlag beobachten zu können. Die in einer verschlossenen Flasche aufbewahrten Streifen sind im Gegensatz zur unbeständigen Lösung über ein Jahr lang haltbar und geben stets denselben scharfen Umschlag. H. Zellner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Cyanid-Ion gibt nach V. Hovorka und J. Morávek[2] in Gegenwart von Eisensalz in alkalischer Lösung charakteristische *Farbreaktionen* mit: *Thionaphthenchinon-α-Oxim* (intensiv grüne Färbung), *Thionaphthenchinon-β-Oxim* (dunkelblau), *Isatin-β-Oxim* (karminrot). Mit Isatin-γ-Oxim bildet sich eine wenig charakteristische graugrüne Färbung. Man kann die ersten drei Reaktionen, besonders aber die Reaktion mit Thionaphthenchinon-α-Oxim,



zum Mikronachweis des Cyan-Ions anwenden. Für den Eisennachweis gibt es bessere und empfindlichere Reak ionen. — *Mikronachweis von Cyanid.* Man bringt nacheinander auf die Tüpfelplatte: 1 Tropfen 5%ige $FeSO_4$-Lösung, 1 Tropfen Maskierungslösung für das entstehende Eisen(III)-Salz (5%ige Lösung von Seignettesalz oder Kaliumcitrat oder Kaliumfluorid), 1 Tropfen einer Lösung von 0,4 g Thionaphthenchinon-α-Oxim in 50 ml 50%igem Alkohol, schließlich 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung. Die Reihenfolge der Zusätze ist unbedingt einzuhalten, da die Reaktion sonst unterbleiben kann. Empfindlichkeiten: Ohne Maskierungsreagens: $1[A]^{0,03}CN$, in Gegenwart von Maskierungsreagens: $3[A]^{0,03}$ CN. — Cl^-, Br^-, J^-, NO_3^-, $S_2O_3^{2-}$ stören auch in großer Mengen nicht. CSN^- vermindert die Empfindlichkeit sehr, CNO^- gibt die Reaktion nach einiger Zeit infolge Reduktion zu CN^-. Alkali- und Erdalkali-Ionen stören nicht sehr, NH_4^+-Ion und die Schwermetall-Ionen dürfen nicht zugegen sein. Man trennt durch Verflüchtigen von HCN aus der mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung und Auffangen in 1 Tropfen 1%iger Na_2CO_3-Lösung auf einem Uhrglas. A. Kurtenacker.

Bei der Bestimmung des Gehaltes an Blausäure in verdünnten Lösungen läßt P. J. Hol[3] zur Vermeidung von Verlusten die zu untersuchende Lösung aus der Meßpipette unmittelbar in Natronlauge fließen.

Man gibt in ein Wägeglas etwa 10 ml 2 n Natronlauge, wägt genau und läßt dann 5 ml der zu untersuchenden Lösung aus der Pipette in das Wägegläschen einlaufen.

[1] Chem. Analyst **41**, 33 (1952). Union Coll., Schenectady, NY.
[2] Chem. Listy **45**, 235 (1951) [Tschechisch]. Techn. Hochschule Prag.
[3] Chem. Weekbl. **48**, 448 (1952). Stikstofbindingsbedrijf „Nederland", Dordrecht.

verschließt, schwenkt vorsichtig um und wägt wieder. Der Inhalt wird nach Überführen in ein Becherglas auf 250 ml verdünnt. Nach Zufügen von 5—8 ml 6 n Ammoniak und 0,2 g KJ wird mit 0,1 n Silbernitratlösung titriert bis zur ganz schwachen Trübung durch Silberjodid. L. Acker.

Die zum Nachweis von Rhodanid dienende Jod-Azidreaktion wurde von P. Senise[1] neu untersucht. Die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung steigt mit Zunahme der Konzentrationen an SCN^-, N_3 und J_2, sie sinkt dagegen mit zunehmender J^--Konzentration und steigender Temperatur. Der p_H-Wert der Lösung hat einen großen Einfluß auf die Stickstoffentwicklung. Das Optimum liegt bei p_H 5,7—5,9. Da die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung für die Empfindlichkeit des Mikronachweises in erster Linie maßgebend ist, wird empfohlen, ein auf den optimalen p_H-Wert gepuffertes Reagens anzuwenden, das außerdem weniger Jodid enthält als das Reagens von F. Feigl[2]. Man löst 90 mg NaN_3 in einem Gemisch von 1,0 ml 0,3 n Jodlösung (60 g KJ/Liter), 1 ml 0,2 m Essigsäure und 1 ml 0,2 m Natriumacetatlösung (p_H 5,8). Mit diesem Reagens wurden für den SCN^--Nachweis die Erfassungsgrenze 0,035 μg und die Grenzkonzentration 1:1000000 festgestellt. Phosphat stört die Reaktion, da es den p_H-Wert der Lösung erhöht, Ferrocyanid stört, weil es Jod reduziert und dadurch die Jodidkonzentration erhöht.

Die quantitative Bestimmung von Rhodanid mit Hilfe der Jod-Azidreaktion[3] wurde von P. Senise[4] auf zweierlei Art durchgeführt, nämlich erstens durch Messung der in einer bestimmten Zeit entwickelten Stickstoffmenge und zweitens durch Messung der Gesamtmenge des entwickelten Stickstoffs. Die in kleinen Zeitintervallen entwickelte N_2-Menge ist für kleine SCN^--Mengen der Rhodanidkonzentration proportional. 1,0 μg KSCN/ml kann auf diese Art auf 4,5% genau bestimmt werden. Das Gesamtvolumen an entwickeltem Stickstoff ist für kleine Rhodanidmengen ebenfalls deren Konzentration proportional. Bei Messung der Gasmenge mit einem Differentialmanometer von Barcroft konnten 0,5 μg/ml KSCN auf $\pm$0,01 μg genau bestimmt werden. Birgit Fresenius.

Über die Bestimmung des Gehaltes an K_4- bzw. $Na_4Fe(CN)_6$ von Kalium- und Natriumeisen(II)cyanid nach der Standardtüpfelmethode hat P. J. Hol[5] kritische Untersuchungen angestellt. Er gibt an, daß man die Zinksulfatlösung nur dann zur Bestimmung des Natrium- *und* des Kaliumsalzes verwenden kann, wenn man sowohl beim Einstellen dieser Lösung [unter Verwendung von gereinigtem Na_4- bzw. $K_4Fe(CN)_6$], als auch bei der Bestimmung jeder Probe vor dem Titrieren 1—2 g KCl zusetzt. Nur dann läßt sich aus dem K-Titer der Na-Faktor, bzw. aus dem Na-Titer der K-Faktor berechnen. Danach gestaltet sich die Bestimmung folgendermaßen:

Zu 25 ml einer Lösung von *gelbem* Blutlaugensalz (etwa 0,5 g enthaltend) fügt man 100 ml dest. Wasser, 10 ml 0,1 n Schwefelsäure und 5—10 ml 20%ige KCl-Lösung. Nach Zusatz einer gewissen Menge Zinksulfatlösung (mit 5,5—5,9 g $ZnSO_4$ im Liter) wird 1 min gerührt und dann getüpfelt. Dies wird so lange wiederholt, bis keine Blaufärbung mehr eintritt. (Verbrauch a ml.) Diese a ml Zinksulfatlösung läßt man nun zu weiteren, mit den gleichen Reagenzien versetzten 25 ml Blutlaugensalzlösung auf einmal zulaufen und tüpfelt dann wie vorher bis auf den gleichen End-

[1] Mikrochemie u. Microchim. Acta (Wien) **36/37**, 206 (1951). Univ. de S. Paulo, S. Paulo, Brasil.

[2] Qualit. Analysis by spot tests, 3d edit. 1946.

[3] Vgl. dazu H. Holter und L. Løvtrup, C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **27**, 72 (1949); vgl. diese Z. **133**, 370 (1951); H. Gotô und T. Shiokawa. Sci. Rep. Tôhoku Univ., Ser. **1**, 179 (1949); vgl. diese Z. **135**, 68 (1952).

[4] Mikrochemie und Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 210 (1951).

[5] Chem. Weekbl. **46**, 614 (1950). Stikstofbindingsind. „Nederland", Dordrecht.

punkt. (Verbrauch b ml.) Ist b — a größer als 0,3 ml, so wird der gleiche Vorgang wiederholt, bis die Differenz zwischen zwei Titrationen weniger als 0,3 ml beträgt. Drei Bestimmungen sollen im allgemeinen ausreichend sein.

Die im vorhergehenden Referat angegebene Arbeitsweise hat P. J. Hol[1] noch insofern vereinfacht, als er den bei der ersten Titration festgestellten Verbrauch (a ml) sofort zur Berechnung heranzieht. Wenn die Einstellung der Zinksulfatlösung in der gleichen Weise erfolgt ist, wird die Genauigkeit dadurch nicht beeinträchtigt.

L. Acker.

Für die spektrophotometrische Bestimmung von Silicium und Mangan beschreibt J. R. Boyd[2] eine Arbeitsweise, mit welcher beide Elemente aus einer Einwaage in etwa 15 min erfaßt werden können. Zur Anwendung kommen die bekannten Bestimmungsverfahren für Silicium als Molybdänblau und für Mangan als Permanganat nach Oxydation mit Persulfat-Silbernitrat. — *Ausführung.* Man löst 0,25 g der dünnen Bohrspäne im 100 ml-Meßkolben unter Erwärmen in 7%iger Schwefelsäure, fügt 1 g KNO_3 zu, kocht 2 min vorsichtig, ohne daß Verdampfungsverluste eintreten, füllt ohne zu kühlen zur Marke auf und übergießt dann in ein hohes 200 ml-Becherglas. Um von der Flüssigkeit aliquote Teile klar abzupipettieren verbindet man die Pipettenspitze mit einem Frittenfilter und saugt die Flüssigkeit mit der Saugpumpe durch das Filter an. Je 10 ml Lösung überträgt man in zwei 50 ml-Erlenmeyer-Kolben, von welchem der eine mit 15 ml Säuregemisch (33 ml konz. Schwefelsäure, 42 ml konz. Phosphorsäure, 80 ml konz. Salpetersäure, 845 ml Wasser), 0,012 g $AgNO_3$ und 0,75 g Ammoniumpersulfat, der andere Kolben nur mit 15 ml Säuregemisch beschickt ist. Man erhitzt zum Sieden, läßt 1 min kochen, kühlt dann rasch und füllt in Küvetten. In der Zwischenzeit werden in der gleichen Weise zweimal 20 ml abpipettiert und in zwei 200 ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben, von denen der eine 50 ml Wasser + 0,50 g Ammoniummolybdat, der andere nur 50 ml Wasser enthält. Man läßt 3 min zur Farbentwicklung stehen, gibt inzwischen in den ersten Kolben 25 ml 25%ige Schwefelsäure, nach Ablauf der 3 min auch in den zweiten Kolben die gleiche Menge Schwefelsäure, überträgt rasch in die Küvetten und mißt bei 405 mμ gegen den Blindansatz. Die Manganmessung erfolgt in gleicher Weise bei 535 mμ. Die Auswertung wird über Eichkurven vorgenommen, die mit Mangan- und Silicium-Testproben aufgestellt und regelmäßig kontrolliert werden. Es ist wichtig, daß der Arbeitsgang immer im gleichen Zeitraum abläuft, was vornehmlich bei Siliciumbestimmung zu beachten ist, weil hierbei innerhalb von 10 min eine merkliche Abnahme der Farbintensität eintritt. Die Manganfärbung ist erfahrungsgemäß stabil. Kontrollanalysen an Standard-Gußeisenproben zeigten bei Siliciumgehalten bis zu 2% einen max. Fehler von ± 1,5%, für Mangangehalte bis 1% einen max. Fehler von ± 2% vom Sollwert. Auch für Nickel- und chromhaltige Gußeisen bewährte sich die Methode. Für Siliciumgehalte über 2% muß eine andere Eichkurve mit kleineren Einwaagen aufgestellt werden. H. Pohl.

Kieselsäure, Silicate. *Zum Unlöslichmachen der Kieselsäure* bei ihrer gravimetrischen Bestimmung empfehlen J. Lamure und D. Henriet[3] die zusätzliche Anwendung von Essigsäureanhydrid. Es wird damit, wie Korrelationsberechnungen ergeben, eine schnellere und genauere Bestimmung als mit der gewöhnlichen Salzsäuremethode erreicht; dem Perchloratverfahren kommt die neue Methode an Genauigkeit völlig gleich. — Das wie üblich mit Salzsäure behandelte und zur Trockne gebrachte Muster zerdrückt man weitgehend im Porzellantiegel und übergießt es mit

[1] Chem. Weekbl. **47**, 561 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 805 (1952). James B. Clow a. Sons, Coshocton, Ohio.

[3] Chim. anal. **34**, 88 (1952). Lab. d. Chimie gen., Inst. Cathol., Paris.

etwa 10 ml Essigsäureanhydrid. Auf siedendem Wasserbad vertreibt man dieses wiederum unter Vermeidung allzulanger Trocknung, die Begleitsubstanzen auch unlöslich machen könnte. Nach Aufnahme mit 50%iger Salzsäure filtriert man, wäscht, trocknet und bestimmt die Kieselsäure wie üblich. Ist das Muster von Anfang an fluoridhaltig, so muß der verwendeten Salzsäure Borsäure zugesetzt werden; man filtriert dann sehr heiß und wäscht die Borsäure mit kochendem Wasser wieder völlig aus. H. Zellner.

Über die Kieselsäurebestimmung in löslichen und unlöslichen Silicaten stellte N. van der Weel[1] vergleichende Versuche nach der klassischen Methode, der Ammoniumchloridmethode[2] und der Ammoniumnitratmethode[3] an. Bei den letzten beiden Methoden versetzt man die Probe (Portlandzement oder dergleichen) zunächst mit festem NH_4Cl oder NH_4NO_3 und behandelt erst dann mit Säure (HCl bzw. HNO_3). Die Kieselsäure soll sich in beiden Fällen sofort in unlöslicher Form abscheiden, das Eindampfen zur Trockne soll also nicht notwendig sein. Nach den Versuchen des Verfassers liefern aber beide Verfahren recht stark streuende Werte, in den Filtraten ist stets noch etwas Kieselsäure nachzuweisen. Dagegen konnte die Angabe von A. Steopoe[4] bestätigt werden, daß man die Kieselsäure auch ohne Zusatz eines Elektrolyten quantitativ abscheiden kann, wenn man die Probe mit konzentrierter Salzsäure im bedeckten Glas erwärmt. Die Analysenergebnisse nach diesem Verfahren und nach der klassischen Methode stimmen sehr gut überein. *Zur Kieselsäurebestimmung in Portlandzement* versetzt man also die Probe direkt mit konzentrierter Salzsäure, erwärmt ohne einzudampfen, filtriert den gut filtrierbaren Niederschlag und wäscht kurz mit 5%iger Salzsäure. Die Na_2CO_3-Schmelze *unlöslicher Silicate* nimmt man mit etwas Wasser auf, verdampft zur Trockne und behandelt dann mit konzentrierter Salzsäure. A. Kurtenacker.

Über Silicatanalysen wurde im Rahmen einer Diskussion der analytischen Chemiker in Boston von R. M. Fowler, W. M. Hazel, I. P. Highfill und R. E. Stevens[5] berichtet. Die *Bestimmungsmethoden der Kieselsäure* haben sich in den letzten 50 Jahren nicht wesentlich geändert, mit der Ausnahme, daß zur Abscheidung der Kieselsäure jetzt häufig Perchlorsäure angewandt wurde. Die Perchlorate sind leichter auswaschbar als die Chloride und es besteht nur geringe Neigung zum Stoßen beim Eindampfen. Die Entwässerung geht schnell vor sich, muß aber mit höchster Vorsicht wegen der Gefahr des Verpuffens beim Glühen vorgenommen werden. Bei größeren Mengen SiO_2 muß grundsätzlich zweimal entwässert werden, wobei neben Zusatz von H_2SO_4 Anwesenheit von Oxalsäure förderlich ist. — Von den Methoden, die *Gelatine* zum Ausflocken der Kieselsäure benutzen, erscheint das Verfahren von M. H. Jenkins und J. A. V. Webb[6] das beste zu sein. — Bei den bekannten spektrophotometrischen Verfahren schließt man zweckmäßig mit Soda-Borax auf, löst mit H_2O, stellt auf p_H 1,3 –1,4 ein, fügt Ammoniummolybdat zu, reduziert gewöhnlich mittels einer Mischung von Natriumsulfat + 1-Amino-2-Naphthol-4-Sulfosäure und mißt die Absorption bei 820 $m\mu$. — Ein alter, auch

---

[1] Chem. Weekbl. **47**, 845 (1951). Lab. f. analyt. Scheikunde, Amsterdam.

[2] Maczkowske, E. E., J. Res. Nat. Bureau of Standards **16**, 549 (1936); vgl. diese Z. **114**, 454 (1938).

[3] Tongeren, W. van, Chem. Weekbl. **34**, 774 (1937); vgl. diese Z. **115**, 439 (1938/39).

[4] Tonind.-Ztg. **63**, 290 (1939); vgl. diese Z. **118**, 453 (1939/40).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 196 (1952).

[6] Analyst. **75**, 481 (1950); vgl. diese Z. **133**, 229 (1951).

von deutschen Forschern bei Stahl und Gußeisen mit guten Ergebnissen beschrittener Weg ist die Fällung als K_2SiF_6 mit nachfolgender Titration mittels standardisierter Natronlauge (Zuerst beschrieben von STOLBA, 1865). — *Für die Zerlegung schwerschmelzbarer Silicate* ist nach dem Referat von HAZEL ein Gemisch gleicher Teile Soda und Borax das beste Aufschlußmittel; grobe Proben (24er Maschensieb) werden in 20 min aufgeschlossen. Das Borat muß vorher sorgfältig getrocknet werden. Die Verflüchtigung der Borsäure vor der R_2O_3-Bestimmung ist nicht notwendig. Diese Schmelze ist ausgezeichnet anwendbar für Erze, wobei bei Anwesenheit von Fluor die Borsäure Verluste an SiO_2 verhindert. Die Methode wird auch für Zirkon empfohlen. — Nach E. WICHERS, W. G. SCHLECHT und C. L. GOR-

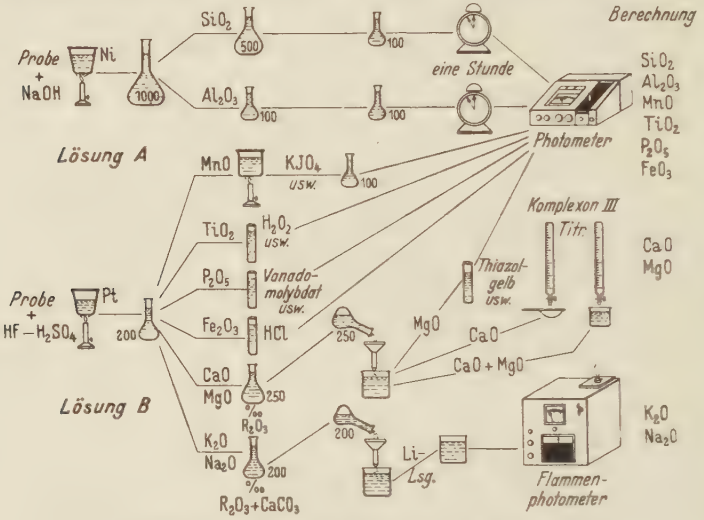


Abb. 1. Fließdiagramm zur Schnellanalyse von Silicatgesteinen.

DON[1] lassen sich geschmolzenes Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd, viele Erze und Mineralien durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohr zerlegen. Spektrographische Methoden zur Bestimmung solcher Stoffe nach G. H. FETTERLEY und W. HAZEL für Fe, Al, Ca, Mg sind nützliche Helfer. Die feingepulverte Probe wird mit der 3—4fachen Menge Graphit zu einem Kügelchen geformt, das im Krater einer Spezialgraphitelektrode deponiert und im Flammenbogen untersucht wird. — Zur *Analyse* von *Beryllerzen* beschreibt HIGHFILL den Aufschluß dieser Erze mit Soda, gegebenenfalls mit einem Zuschlag von Borat, durch Mischen eines Ansatzes von 1 Teil mit 4—5 Teilen Na_2CO_3, wo bei etwa 900° C in einer ½ Std gewöhnlich völliger Aufschluß erzielt wird. Die Schmelze wird in Salzsäure oder bevorzugt in Perchlorsäure aufgenommen und doppelt entwässert. SiO_2 wird mit HF verflüchtigt und der Rückstand erneut mit Natriumpyrosulfat geschmolzen. Es erfolgt dann die Abtrennung der H_2S-Gruppe sowie die der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat. Die Sesquioxyde werden durch wiederholte Fällung mit Ammoniak abgeschieden. Dann werden Fe und Ti durch Kupferron abgetrennt; Al wird mit Oxin aus Essigsäure-Acetatlösung gefällt. Im Filtrat davon wird Be

[1] J. Res. natl. Bur. Standards **33**, 363 (1944).
[2] J. opt. Soc. America **40**, 76 (1950).

durch Fällung mittels NH_3 isoliert und zur Wägung gebracht. — Die Analyse von *Granit und Diabas*, über welche Stevens berichtet, ergab nach den bisher angewandten Methoden bei der Zusammenarbeit von einigen dreißig Laboratorien sehr unbefriedigende Resultate, da die SiO_2-Werte um etwa 2%, die Al_2O_3-Werte um 3% differierten. Es wurde daher ein Programm entwickelt, um mittels einer Schnellmethode in wohl einem Sechstel der üblichen Arbeitszeit vergleichbare, genügend genaue Werte für die geologische Praxis zu erzielen. Aus dem Fließdiagramm (Abb.1) dieser Schnellanalyse von Silicatgesteinen sind die einzelnen Arbeitsgänge zu entnehmen. Trennungen sind fast durchweg vermieden, jeder Bestandteil wird nach Möglichkeit unabhängig bestimmt. Die meisten Messungen geschehen photometrisch und alles ist auf ein Arbeitsminimum abgestellt. Schnellbestimmungen von FeO, Kohlensäure und gebundenem Wasser werden noch entwickelt. W. Gottwald.

Die Bestimmung von Kieselsäure kann nach M. T. Berkovič[1] durch amperometrische Titration mit Bleinitratlösung erfolgen. Die Methode gestattet die Bestimmung von Hundertstel Milligrammen SiO_2 in der Probe. Es werden genaue Resultate erhalten, wenn die Substanz nicht mehr als 0,5 mg SiO_2 enthält. Zur Titration verwendet man $Pb(NO_3)_2$-Lösungen, von welchen 1,0 ml 0,290 oder 0,058 mg SiO_2 entspricht. Die Analysensubstanz wird im Platintiegel mit der 5fachen Menge von $KNaCO_3$ geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser behandelt, der Rückstand durch Filtration getrennt und das Filtrat im 50 bis 100 ml-Meßkolben bis zur Marke verdünnt. Man nimmt eine bestimmte Menge der erhaltenen alkalischen Lösung, erwärmt sie und neutralisiert durch Titration mit Salzsäure, gibt dann 1—2 Tropfen gleichstarker Lauge zu und überführt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben. Zur amperometrischen Titration werden 1 bis 0,25 ml Lösung genommen. Bei Gegenwart von Sulfat-Ionen werden ungenaue Resultate erhalten, während Chlor-Ionen die Titration nicht stören. Die Titration darf nicht in alkalischem Medium erfolgen. A. Trofimow.

Thorium. *Thorium aus Monazitsand kann mittels m-Kresolessigsäure von seltenen Erden und Uran getrennt* werden, wie M. Venkataramaniah, Bh. S. V. Raghava Rao und C. Lakshmana Rao[2] gefunden haben. Das Reagens, das bereits für die Bestimmung von Zirkonium Verwendung gefunden hat[3], gestattet noch die kleine Menge von 2,0 mg Thorium zu bestimmen. Eine doppelte Fällung ist angebracht, damit der von Spuren der seltenen Erden oder Uran gefärbte Niederschlag farblos erscheint.

Trennung von seltenen Erden. Die aus dem Monazitsand mit heißer konzentrierter Schwefelsäure hergestellte Lösung behandelt man mit Oxalsäure, Salzsäure und Wasserstoffperoxyd zur Fällung von Thorium und seltenen Erden und löst diese wieder mit Salpetersäure unter Zugabe von Wasserstoffperoxyd zur Reduktion von Ce(IV) zu Ce(III). 10 ml der Nitratlösung versetzt man mit 10 g festem Ammoniumnitrat und neutralisiert mit Ammoniak gegen Kongorotlösung. Nach Zugabe von 8 ml 0,1 n Salpetersäure (oder Salzsäure) verdünnt man mit Wasser auf 100 ml. In die heiße Lösung gibt man innerhalb 5 min 100 ml einer siedenden 2%igen Lösung von m-Kresolessigsäure unter ständigem Rühren. Man kocht noch 5 min weiter, läßt dann 1 Std stehen, filtriert und wäscht mit einer heißen Lösung von 1 g Reagens und 10 g Ammoniumnitrat in 1 Liter Wasser. Da hierbei die seltenen Erden Ce(III), La, Nd, Pr geringfügig mitgefällt werden, ist eine Wieder-

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 558 (1950) [Russisch].

[2] Analyt. Chemistry **24**, 747 (1952). Andhra Univ., Waltair (Südindien).

[3] Venkataramaniah, M., und Bh. S. V. Raghava Rao, Analyt. Chemistry **23**, 539 (1951); vgl. diese Z. **135**, 425 (1952). (In dem Referat ist irrtümlich das Formelbild der o-Kresolessigsäure statt der m-Verbindung gezeichnet.)

auflösung des Niederschlags mit heißer Salpetersäure (1:4) und eine zweite Fällung zur gänzlichen Beseitigung der seltenen Erden nötig. Man verglüht und wägt als ThO_2.

Trennung von Thorium und Uran. Die salpetersaure Lösung, die höchstens 0,1 g ThO_2 enthalten soll, versetzt man mit 10 g Ammoniumchlorid und 10 ml 0,1 n Salzsäure. Die auf 100 ml verdünnte Lösung erhitzt man zum Sieden, gibt 1 g m-Kresolessigsäure in 100 ml kochendem Wasser gelöst hinzu, kocht noch 5 min weiter und filtriert dann sofort. Den vom Filter abgespülten Niederschlag rührt man ein paarmal mit je 50 ml Waschflüssigkeit (2 g Reagens + 5 g Ammoniumchlorid je Liter) durch, bringt ihn endgültig auf das Filter, trocknet und glüht zu ThO_2. Um eine rein weiße Fällung zu erhalten wiederholt man, wenn nötig, die Operation. H. Zellner.

K. V. S. Krishnamurty und Bh. S. V. Raghava Rao[1] berichten über die Anwendung von *Anissäure zur Trennung des Thoriums von den seltenen Erden* und von anderen Metallen[2]. Aus neutralen oder schwach sauren Lösungen fällt Anissäure das Thorium quantitativ, aber als schleimigen, schlecht filtrierbaren Niederschlag. In Gegenwart von Ammonchlorid und aus siedenden Lösungen erhält man dagegen einen käsigen, bald absetzenden Niederschlag, der gut filtrierbar und auswaschbar ist. Liegt ein Gemisch mit 15fachem und höherem Gehalt an seltenen Erden vor, dann erhält man als Glührückstand ein leicht verfärbtes Thoriumoxyd, das geringe, meist zu vernachlässigende Mengen von seltenen Erden enthält. Anissäure gibt mit zweiwertigen Elementen wie Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Ni, Co, Mn weder in der Hitze noch in der Kälte Fällungen. Kupfer gibt eine schwache grüne Opalescenz, die jedoch ebensowenig wie der in schwach alkal. Medium mit Blei erhaltene, farblose kristalline Niederschlag die Fällung von Thorium stört. Ebensowenig stören Al oder Cr, dagegen fällt ein kleiner Teil anwesenden Eisens mit aus, ebenso wie Zirkon, Cer, Vanadium und Titan, letzteres vor allem wegen der bei der Fällung einzuhaltenden niedrigen Acidität durch die hierbei eintretende Hydrolyse. — Die Ausführung der Thoriumbestimmung ist bereits beschrieben[2]. G. Peukert.

Die Bestimmung von Thorium und seine Abtrennung von den dreiwertigen seltenen Erden (nach vorausgegangener Behandlung mit Oxalsäure zur Entfernung von Phosphorsäure, Zirkon usw.) wird von D. Lakshminarayana und Bh. S. V. Raghava Rao[3] mit *Ammoniumfuroat* (Pyromucat) (NH_4-Salz der *Brenzschleimsäure*) bzw. *Natriumsulfanilat* durchgeführt. Mit dem erstgenannten Reagens können bei p_H-Werten über 2,0 bis herab zu 2,2 mg ThO_2 durch eine einfache Fällung bestimmt werden (selbst in Anwesenheit eines 50fachen Überschusses an seltenen Erden). Bei Natriumsulfanilat ($p_H > 2{,}3$) liegt die Erfassungsgrenze sogar bei 1,0 mg ThO_2, der Überschuß an Ceriten kann das Hundertfache betragen.

Ausführung. Die etwa 0,1 g ThO_2 enthaltende Lösung wird solange neutralisiert, bis ein Tropfen Thymolblau in Orange umschlägt. Man verdünnt auf 100 ml, erhitzt zum Sieden und läßt unter Rühren 100 ml einer kochenden 1%igen Lösung von Ammoniumfuroat oder 80 ml einer kochenden 10%igen Lösung von Natriumsulfanilat zufließen. Der im ersten Fall erhaltene weiße, flockige Niederschlag wird kristallin, wenn die Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt wird. Nach der Sulfanilatfällung erhitzt man noch 5 min auf der Flamme.

[1] J. Indian chem. Soc. **28**, 261 (1951). Andhra Univ., Waltair (Südindien).

[2] Über die Anwendung der Anissäure zur Trennung des Thoriums von Uran vgl. K. V. S. Krishnamurty und Bh. S. V. Raghava Rao, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **70**, 421 (1951); vgl. diese Z. **137**, 232 (1952).

[3] J. Indian Chem. Soc. **28**, 551 (1951). Andhra Univ., Waltair (S.-Indien).

Nach Absitzen der Niederschläge wird die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter abfiltriert, der zurückbleibende Niederschlag mit etwas Filterbrei aufgerührt, filtriert und mit heißer 2%iger Ammonnitratlösung ausgewaschen. Nach Veraschen und Glühen erfolgt Auswaage als ThO_2. Der Fehler beträgt bei Gehalten von 88—2,2 mg $\pm$ 0,0001 g ThO_2. H. Schmidt.

Die Verwendung von Benzoesäure zur Bestimmung von Thorium und seine Trennung von den seltenen Erden wurde von M. Venkataramaniah, C. Lakshman Rao und Bh. S. V. Raghava Rao[1] erneut untersucht[2]. Dabei wurde gefunden, daß bei Verwendung einer 2%igen Reagenslösung (bisher 1%) bei einem p_H-Wert zwischen 2,2 und 2,6 (bisher p_H 5,0) eine scharfe Trennung von Thorium und seltenen Erden erzielt wird, ohne daß wie bisher eine zweite Fällung notwendig ist.

Vorschrift. Zu der nicht mehr als 0,1 g ThO_2 enthaltenden Lösung gibt man 10 g Ammoniumchlorid und verdünnt auf 100 ml. Nach Einstellen des p_H Wertes auf 2,2—2,6 mit einem p_H-Meßgerät wird zum Sieden erhitzt und unter Rühren 100 ml einer kochenden 2%igen Lösung von Benzoesäure zugegeben. Man läßt weitere 10 min kochen, worauf der Niederschlag kristallin wird und sich schnell absetzt. Nach einer Wartezeit von 5 min filtriert man, wäscht mit heißer 0,25%iger Reagenslösung und glüht den Niederschlag zu ThO_2.

Die Analysenresultate ergeben, daß selbst in Anwesenheit eines großen Überschusses an seltenen Erden (1:160) die Thoriumbestimmung außerordentlich genau wird. Für die Thoriumbestimmung in Monazit schließen die Verfasser die Probe mit Perchlorsäure auf, trennen dann Thorium und die seltenen Erden von anderen Lösungsbestandteilen mittels Methyloxalat[3], lösen den geglühten Oxalatniederschlag in konzentrierter Salpetersäure, reduzieren Cer(IV) mit einigen Tropfen H_2O_2-Lösung, verdampfen zur Trockne, nehmen den Rückstand mit Wasser auf und verfahren weiter wie angegeben. H. Schmidt.

Halogene. *Die schnelle potentiometrische Bestimmung von Chlorid* bei niedrigen Konzentrationen gründen W. J. Blaedel, W. B. Lewis und J. W. Thomas[4] auf die Messung der Spannung einer Konzentrationskette. Der eine Pol der Kette ist eine Silber-Silberchloridelektrode, die in die zu bestimmende Lösung eintaucht, der andere ist eine gleichartige Elektrode, umgeben von 0,001 m Standard-Natriumchloridlösung. Im übrigen wird die Zusammensetzung des Elektrolyten auf beiden Seiten gleich gewählt. Er ist an Schwefelsäure 0,4 m und an Natriumsulfat 0,2 m, gegebenenfalls enthält er auch 20% Methanol. Als Brücke dient eine Capillare, die mit Standard-Natriumchloridlösung gefüllt ist. Die gesamte Anordnung wird in einem Thermostaten auf 25° C gehalten. Auf beiden Seiten der Kette kompensieren sich Aktivitäts- und Berührungspotentialeffekte, so daß die unbekannte Konzentration aus den Gleichungen

$$E = 0{,}05912 \times \log \frac{a}{x+y}$$

$$S = y\,(x+y)$$

berechnet werden kann. Hierin bedeuten E die gemessene Spannung, a die molare Chloridkonzentration der Vergleichslösung, x die zu bestimmende Chloridkonzentration, y die molare Konzentration des auf der Probeseite gelösten Silberchlorids und S das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid unter den Versuchsbedingungen.

[1] Analyst (Lond.) 77, 103 (1952). Andhra Univ., Waltair (S.-Indien).

[2] Vgl. M. Venkataramaniah, T. K. Satanaryanamurthy und Bh. S. V. Raghava Rao, J. Indian chem. Soc. 27, 81 (1950).

[3] Willard H. H. und L. Gordon, Analyt. Chemistry 20, 165 (1948); vgl. diese Z. 130, 73 (1949/50).

[4] Analyt. Chemistry 24, 509 (1952). Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.

Zu berücksichtigen ist noch ein „Assymetriepotential", das durch einen Blindversuch ermittelt werden kann. Die Rechnung ist durch Aufstellung eines geeigneten Nomogramms zu vereinfachen.

Der relative Fehler der Methode sinkt von 10% bei Chloridkonzentrationen von 10^{-5} m auf 2% bei Konzentrationen von 10^{-4} m oder höher. Chloridkonzentrationen über 0,05 m können in der angegebenen Weise nicht mehr genau berechnet werden. Stoffe, die mit Cl^- Komplexe bilden, stören, so Fe^{III} in Konzentrationen oberhalb 10^{-4} m. Die Sulfate von NH_4, K, Fe^{II}, Zn, Cu, Al, Cr und Ni stören nicht bis zur Konzentration 10^{-2} m in Alkohol enthaltender Lösung.

Das Verfahren wurde von den Verfassern zur *Bestimmung von Phosgen oder Chlorcyan in der Luft* angewendet. Die Gase werden in 1 m Lösung von NaOH in 50%igem Methanol absorbiert. Zur Bestimmung werden die Lösungen mit Schwefelsäure angesäuert. R. Lang.

Über potentiometrische Halogenid- und Silberbestimmungen mit Hilfe einer Platin-Indicatorelektrode an Stelle der üblichen Silberelektrode berichten F. Sierra und O. Carpena[1] in Fortsetzung früherer Versuche[2]. Das Verfahren, das sich bei der Bromidbestimmung bewährt hatte, kann unverändert auch zur Einzelbestimmung von Chlorid und Jodid angewendet werden. Man titriert zweckmäßig in schwefelsaurer Lösung, in welcher eine größere Genauigkeit erreicht wird als in neutraler Lösung. Die Bestimmung von Jodid neben Chlorid an der Platinelektrode gelingt in Anwesenheit von Bariumnitrat, das die Empfindlichkeit erhöht und die Potentialeinstellung in der Nähe des Äquivalenzpunktes beschleunigt. Die Lösung muß in diesem Falle neutral sein und die Konzentration an Chlor-Ion soll nicht größer als molar sein. Man versetzt 20 ml der Lösung mit 1 g Ba $(NO_3)_2$ und titriert mit $AgNO_3$-Lösung bei Raumtemperatur. Neben dem 5000fachen Überschuß an Chlor-Ion kann Jod-Ion auf 2% genau erfaßt werden. Für die Silberbestimmung an der Platinelektrode empfehlen die Verfasser die Titration mit Bromidlösung in neutraler, schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung.

E. Baertich.

IV. Spezielle analytische Methoden.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Für den sicheren Barbituratnachweis in der forensischen Praxis ist nach W. Paulus[3] die getrennte qualitative und quantitative Untersuchung von Mageninhalt, Gehirn, Muskulatur, Haut und Harn erforderlich. Der sicherste Nachweis erfolgt durch Ermittlung der physikalischen Konstanten (Sublimationstemperatur, Mikroschmelzpunkt und eutektische Temperatur). Die Kristallformen von *Veronal*, *Luminal* und *Phanodorm*, die aus Leichenmaterial gewonnen wurden, haben bei der Sublimation sehr charakteristische Formen. Die üblichen Farbreaktionen haben nur untergeordnete Bedeutung. Dagegen bilden Veronal, Luminal und Phanodorm sehr charakteristische Komplexsalze mit Eisen und Kupfer, sie ergänzen den physikalischen Nachweis und können vor allen Dingen zur Differenzialdiagnose beitragen, wenn mehrere Barbiturate vorliegen. Die Arbeit enthält ausgezeichnete Mikrophotogramme und eine Reihe von Beispielen, bei welchen die Komplexsalzbildung zur Differentialdiagnose herangezogen worden ist. K. Hinsberg.

[1] An. Real Soc. españ. Fisic. Quim., Ser. B. **46**, 627, 688 (1950); **47**, 215, 345 (1951). Instituto „Alonso Barba".

[2] An. Real Soc. españ. Fisic. Quim., Ser. B. **46**, 547 (1950); vgl. diese Z. **133**, 449 (1951).

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 566 (1951). Univ. Bonn.

Namen- und Sachverzeichnis zum 137. Band.

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung)

Abderhalden, E. Dioxopiperazin-Farbnachweise 161.

Abel, E. G., siehe Zimmer, P.

Ackermann, D., und Maurer, H. Nachweis von Cholin und seinen Derivaten 117.

Adamson, D. C. M., Elvidge, W. F., Gridgeman, N. T., Hopkins, E. H., Stuckey, R. E., und Taylor, R. T. Spektrophotometrie von Vitamin A 312.

Addink, N. W. H. Spektrochemische Analyse mit Hilfe des Gleichstrom-Bogens 357. — Zink in biologischem Material 358.

Affsprung, H. E., Barnes, N. A., und Portratz, H. A. Spektrophotometrische Kobaltbestimmung 295.

Agiza, A. H., siehe Smith, A. M.

Airoldi, R. Berylliumbestimmung als Pyrophosphat 272.

Albanese, A. A., und Lein, M. Natriumbestimmung in biologischem Material 319.

Alberty, R. A., siehe Bock, R. M.

Alexander, B., Landwehr, G., und Seligman, A. M. Bestimmung von Glycin mit Ninhydrin 79.

Alford, W. C., Shapiro, L., und White, Ch. E. Fluorometrische Zirkonbestimmung 231.

Alkemade, C. Th. J., Smit, J., und Verschure, J. C. M. Flammenphotometrie von Alkalien in Blutserum 366.

Allemann, O. Bestimmung antibiotisch wirksamer Substanzen 69.

Allen, E., siehe Seaman, W.

Allison, L., Hartung, E., und Heymann, E. Komplexaffinität bei Zinnsalzen 168.

McAllister, R. A. Bestimmung von Propylthiouracil mit 2,6-Dichlorchinon-Chlorimid 77.

Alonso-Gil, J., siehe Bermejo-Martinez, F.

Alterman, N. A. Phenolbestimmung in Abwässern 140.

Analytical Methods Commitee, Anwendbarkeit von Standardmethoden zur Netzmitteluntersuchung 240.

Anastasi, A., Mecarelli, E., und Novacic, L. Konduktometrische Bestimmung von Thiouracil und seinen Alkylderivaten 154.

Anderson, J. W., und Hughes, H. K. Spektroskopische Vanadiumbestimmung in Heizölrückständen 360.

Andreev, A. S., Azreljan, O. P., und Pospelova, E. S. Nickelbestimmung in Blei und Akkumulatormassen 389.

Antweiler, H. J. Direktregistrierverfahren für polarographische Untersuchungen 205.

A. O. A. C., Association of Official Agricultural Chemists) Analysenmethoden 132.

Archibald, R. M. siehe van Slyke, D. D.

Ard, J. S., und Fontaine, T. D. Lösungsmittel für Infrarotspektroskopie 196.

Armand, M., und Berthoux, J. Bestimmung des Siliciums in Aluminium als Silicomolybdatkomplex 387.

Arnold, W. Bestimmung des Solanin-t in der Kartoffel 306.

Arseneaux, C. J. Reinheitsprüfung von γ-Hexachlorcyclohexan 398.

Arthur, P., siehe Lambert, J. L.

Asmus, E. Einführung in die höhere Mathematik und ihre Anwendungen. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker und andere Naturwissenschaftler 30 [L].

Auerbach, M. E. Bestimmung von quaternären Ammoniumverbindungen 61.

Austin, C. M., und McHargue, J. S. Borbestimmung mit Chromotrop B 226.

Autenrieth-Keller. Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien 353 [L].

Awe, W., und Häussermann, H. Saponinbestimmung aus der Oberflächenspannung 157.

Axelrod, B., siehe Bandurski, R. S.

Axelrod, J. D. Photographische Bestimmung von Rußverteilung in Gummi 240.

Ayres, G. H., und Young, F. Spektrophotometrie von Rhodium mit Hypochlorit 296.

Azreljan, O. P., siehe Andreev, A. S.

Babič, S.C. Alkaloidisolierung aus Salzlösungen 300.

Babko, A. K. Anwendung des Extrahierens in der chemischen Analyse 131.

Babko, A. K., und Kodenskaja, V.S. Colorimetrische Eisenbestimmung in nichtwäßriger Lösung 294.

Bach, R. C., und Garmendia, A. A. Chromatographie von Kobalt als β-Nitroso-α-naphtholkomplex 453.

Bacon, A. Absorptiometrische Bestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen 274.

Badran, N., siehe Barakat, M. Z.

Bailey, C. W., siehe van Meter, R.

Bain, D. S., siehe King, E. J.

Baldeschwieler, E. L., siehe Clark, R. O.

Ball, E. Potentialkurve der Ascorbinsäure 168.

Ballard, C. W., und Spice, S. Photometrische Bestimmung von β-Indolylbuttersäure 382.

Bamberger, E., und Baudisch, O. Kupferronfällung von Eisen(III)-verbindungen 345.

Bandurksi, R. S., und Axelrod, B. Papierchromatographie von organischen Phosphorsäureestern in biologischem Material 312.

Banerjee, S., siehe Ghosch, N. Ch.

Barac, G. Diazoreaktion von Histamin 70.

barakat, M. Z., und Badran, N. Colorimetrische Bestimmung von Riboflavin mit Denigès-Reagens 313.

Barakat, M. Z., Badran, N., und Shehab, S. K. Bestimmung von l-Ascorbinsäure in pharmazeutischen Präparaten 157.

Baraud, J. Bestimmung der l-Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure 63.

Barnes, N. A., siehe Affsprung, H.E.

Baron, J. Kieselsäurebestimmung in Minette 281.

Bartlett, J., siehe Newcombe, H.

Basu, U. P., siehe Bhattacharya, S.

Batmanova, O. J. Schwefeldioxyd, polarographische Bestimmung in Luft 206.

Baum, H., siehe Clarke, D. G., sowie Gove, J. L.

Beamish, F. E., siehe Newcombe, H.

Běhounek, F. Bestimmung des Uran- und Thoriumgehalts von Gesteinen durch Messung von γ-Strahlen 201.

Behrmann, V. G., und Hartman, F. W. CO_2-Bestimmung in Atemluft 320.

Beklešova, G. E., siehe Butenko, G. A.

Belcher, R., und Goulden, R. Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in fluorhaltigen organischen Verbindungen 374.

Belcher, R., und Nutten, A. J. Wolframbestimmung neben Molybdän 290.

Belcher, R., Nutten, A. J., und Stephen, W. J. Titrimetrische Cadmium-, Calcium- und Indiumbestimmung mit Cyanoferrat(II)-Lösung 277.

Belcher, R., und Tatlow, J. C. Fluorbestimmung in organischen Substanzen 45.

Belcher, R., und West, T. S. Quecksilber(I)-nitrat als reduktometrisches Reagens 129.

Bell, D. J., und Palmer, A. Chromatographische Analyse von Methylfructosen 33.

Belser, R. E., siehe James, W. A.

Berkovic, M. T. Amperometrische Kieselsäurebestimmung 461.

Bermejo-Martinez, F., und Alonso-Gil, J. Elektrograph zur qualitativen Analyse 369.

Berret, R., und Poirier, P. Elementaranalyse ohne Bleidioxyd 376.

Bersin, T., und Müller, A. Ring-Papierchromatographie zur Zuckertrennung 443.

Berthoux, J., siehe Armand, M.

Berton, A., siehe Bouillot, J.

Bertorelle, E., und Giuffré, L. Potentiometrische Titration von Thallium(I) 226.

Bertorelle, E., und Tunesi, A. Bestimmung von Thallium in Bleilegierung 226, 241.

Bertrand, D., siehe Bertrand, G.

Bertrand, G., und Bertrand, D. Alkalibestimmung in biologischem Material durch Spektrographie 363.

Bessman, S. P., und Stevens, S. Colorimetrische Bestimmung von Chloromycetin im Serum und Plasma 69.

Besso, Z., siehe Wenger, P.

Bévillard, P., siehe Tchakirian, A.

Bhattacharya, S., und Basu, U. P. Bestimmung von Tocopherol 57.

Biedermann, W., und Schwarzenbach, G. Titrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure 108, 172.

Bielig, H.-J., siehe Wieland, Th.

Bierich, R., und Kalle, K. Verhalten der Thioglykolsäure gegen Jod 332.

Biggs, M. W., Kritchevsky, D., und Kirk, M. R. Untersuchung von doppelt markiertem, radioaktivem Wasserstoff und Kohlenstoff 199.

Bink, B., siehe Nanninga, L.

Bird, W. L., und Hale, C. H. Polarographische Bestimmung von Acrylnitril 439.

Birnbaum, S. M., siehe Schtschigol, M. B.

Bister, F., und Wolff, J. H. Zur Bestimmung von Coffein neben Antipyrin 327 [Or].

Bister, F., siehe Wolff, J. H.

Bittel, R. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium 273.

Blacet, F. E., siehe Pitts jr., J. N.

Blaedel, W. J., Burkhalter, T. S., Flom, D. G., Harz, G., und Jensen, F. W. Chemische Analyse durch Hochfrequenzmethoden 367.

Blaedel, W. J., Lewis, W. B., und Thomas, J. W. Potentiometrische Bestimmung von Chlorid 463.

Blasco López-Rubio, F., siehe de la Rubia-Pacheco, J.

Blažek, A., siehe Přibil, R.

Block, R. J. Papierchromatographische Trennung von α-Aminosäuren und schwer flüchtigen Aminen 121. — Siehe auch Winegard, H. M.

Blumenthal, H. Borbestimmung in Metallboriden 391.

Bock, R. M., und Alberty, R. A. Elektrophorese von niedermolekularen Substanzen 70.

Bodor, A. E., und Erdey, L. Eisentitration mit Ascorbinsäurelösung 293. — Siehe auch Erdey, L.

Böhme, H., und van Emster, K. Bestimmung von Ascaridol und Wertbestimmung von Chenopodiumöl 156.

Böhringer, P. Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes von trockenen Weinen 52.

Bogdanov, S. G., und Suchobokova, N. S. Amperometrische Titration organischer Entwickler 211.

Boggust, W. A., siehe Fearon, W. R.

Boltz, D. F., siehe Telep, G.

Boonstra, J. P. Fluorbestimmung im Trinkwasser 139.

Booth, R. G., siehe Fairbridge, R. A.

De la Borbolla-y-Alcalá, R. J. M., und Gutiérrez-G.-Quijano, R. Bestimmung der Peroxydzahl bei Olivenöl 55.

Borland, J. W., siehe MacKenzie, A. J.

Bosshardt, H., siehe Staub, M.

Bouillot, J., und Berton, A. Bestimmung von Benzol, Toluol und Xylolen in Fabrik- und Laborluft 133.

Boxer, G. E., und Rickards, J. C. Bestimmung von Vitamin B_{12} in biologischem Material 313, 314. — Mikrobestimmung von Cyanid (Vitamin B_{12}) 279, 280.

Boyd, J. R. Spektrophotometrische Bestimmung von Si und Mn 458.

Boyle, A. J., siehe Zak, B.

Brack, Ch., siehe Meyer, H.-J.

Bradbury, F. R., und Edwards, E. G. Maßanalytische Fe^{III}-Bestimmung mit Quecksilber(I)-salz 129.

Brady, E. S., siehe Griffenhagen, G. B.

Brandstätter, M. Nachweis von Barbitursäurederivaten 154.

Bratton, A. C., und Marshall, E. K. Bestimmung von Sulfonamiden 69.

Brauer, R. W., siehe Levin, R.

Bray, W. C. Redoxtitration 401.

Brecher, C., siehe Vieböck, F.

Bricker, C. E., und Sweetser, P. B. U.V.-photometrische Arsenbestimmung 283.

McBride, W. R., Henry, R. A., und Skolnik, S. Potentiometrische Bestimmung von Hydrazinsulfat 233.

Brimley, R. C., siehe Partridge, S. M.

Brochmann-Haussen, E., und Evers, J. A. Fluorometrische Bestimmung von Hydrastin 303.

Broderick, E. J., und Zack, Ph. G. Bestimmung der Alkalimetalle durch Flammenphotometrie in Glas 364.

Brodersen-Kirchübel, G., siehe Valentin, J.

Brodie, B. B., und Udenfriend, S. Plasma-Untersuchung auf Alkaloide 76.

Brodie, E. C., siehe van Meter, R.

Brookshier, R. K., und Freund, H. Vanadinbestimmung neben Chrom 289.

Brossmer, R., siehe Seifert, P.

Brown, R. J. Papierchromatographie von Raffinose in Zuckerrüben 443.

Brüggemann, J., Krauss, W., und Tiews, J. Zur Methodik der Bestimmung der Vitamine A und D sowie des β-Carotins mit Metallhalogeniden II. 421 [Or].

Bryan, A. R., siehe Seibert, R. A.

Bryce, W. A., siehe Tickner, A. W.

McBryde, W. A. E., siehe Newcombe, H.

Buck, R. P., und Swift, E. H. Coulometrische Titration von Anilin 371.

Budwig, J., siehe Kaufmann, H. P.

Bulachova, P. A., siehe Usatenko, Ju. I.

Bulen, W. A., Varner, J. E., und Burrell, R. C. Säulenchromatographische Trennung biologisch-organischer Säuren 450.

Burdon, K. L., und Mudd, R. L. Bestimmung von Trypsin und Trypsininhibitor 78.

Burkhalter, T. S., siehe Blaedel, W. J., sowie Monaghan, P. H.

Burnham, H. D., siehe Gordon, B. E.

Burrell, R. C., siehe Bulen, W. A.

Burriel-Marti, F., und Suárez-Acosta, R. Mangan-, Chrom- und Vanadinbestimmung in Stahl 148.

Burros, C. L., siehe Hahn, R. B.

Burstall, F. H., Davies, G. R., Linstead, R. P., und Wells, R. A. Chromatographische qualitative Analyse von Kationengemischen und Halogen-Ionen 36.

Burstall, F. H., und Wells, R. A. Chromatographische Trennung des Urans 34.

Busev, A. J. Manganbestimmung in hochlegiertem Stahl 148.

Busev, A. J., und Dmitrieva, N. J. Manganbestimmung in Ferrovanadin und in Stählen 148.

Bush, I. E. Papierchromatographischer Nachweis von Steroiden im Blut 440.

Butenko, G. A., und Beklešova, G. E. Mn-, Cr- und V-Bestimmung durch Amperometrie in Stahl und Graueisen 211.

Butler, G. W. Papierchromatographie von Glutamin und Asparagin 444.

Butt, W. R., Morris, P., Morris, C. J. O. R., und Williams, D. C. Bestimmung von Progesteron im Blut 126.

Bychovskaja, M. S. Nickelbestimmung in Luft 136.

McCabe, E. T., siehe Feinstein, L.

Cacan, R. N., Goldberg, M., und Loewe, L. Bestimmung des Harnaminostickstoffs 79.

Cali, P. J., siehe Hudgens jr., J. E.

Callon, R. W., und Charette, L. P. Spektralanalyse von Aluminium und Legierungen 354.

Calvert, J. G., siehe Pitts jr., J. N.

Capone, A., siehe Covello, M.

Mac Cardle, L. E., und Scheffer, E. R. Bestimmung von Titan(III) in titanhaltigen Schlacken 394.

Carpena, O., siehe Sierra, F.

Carpenter, D. L., und Hopkins, A. D. Kupferbestimmung im Stahl 385.

Carrara, G., Maßanalyse von Zink in Aluminiumlegierungen 386.

Carson, S. F., siehe Phares, E. F.

Carter, R. H., siehe Mann, H. D.

Cave, G. C. B., und Hume, D. N. Polarographische Bestimmung von Silber 438.

Čeburkova, E. E. Magnesiumbestimmung in kupferhaltigem Gußeisen 147.

Cefola, M. Zentrifugiergefäß 265.

Cejpová, M., siehe Majer, V.

Čelechovský, J., siehe Okáč, A.

Černý, P., siehe Okáč, A.

Certa, A. J., siehe Manns, T. J.

Chaikoff, J. L., siehe Taurog, A.

Chajkin, M. O. Bestimmung von Tetraäthylblei in verbleiten Benzinen 153.

Chambers, D. C., siehe Spies, J. R.

Chapin, W. H., siehe Wherry, E. T.

Chapman, R. A., siehe Mahon, J. H.

Charette, L. P., siehe Callon, R. W.

Charpentié, Y., siehe Peynaud, E.

Chatain, H., und Debodard, M. Vitamin A-Bestimmung 63.

Chateau, H., und Pouradier, J. Potentiometrische Titration von Halogengemischen 292.

Chaves-Lavin, L. R. Trennung und Nachweis von Kationen mit Kaliumäthylxanthogenat 127.

Cheftel, R.-I., Munier, R., und Macheboeuf, M. Papiermikrochromatographie aliphatischer Säuren 117.

Christensen, H. N., Riggs, Th. R., und Ray, N. E. Glycinbestimmung mit Ninhydrin 79.

Claret, M., siehe Lacourt, A.

Clark, G. L., Kaye, W. J., und Parks, T. D. Untersuchung von Hydrazonen mit Röntgenstrahlen 451.

Clark, R. O., Baldeschwieler, E. L., Gambrill, C. M., Headington, C. E., Levin, H., Powers, J. M., und Rather jr., J. B. Spektrographie von Schmierölen 360.

Clarke, D. G., Baum, H., Stanley, E. L., und Hester, W. F. Bestimmung von Dithiocarbamaten 91.

Claver jr., G. C., siehe Cotman jr., J. D.

Clements, H. E., siehe Schrenk, W. G.

Clifford, P. A. Bestimmung von DDT 62.

Cohen, B., siehe Hall, W.

Cohn, M., und Urey, H. C. Bestimmung von isotopischem Sauerstoff im Wasser durch Massenspektrometrie 204.

Conant, J. B., siehe Hall, N. F.

Conrad, A. L. Fluorescenzfarbstoff zur chromatographischen Kohlenwasserstoffbestimmung 126.

Contreras-Berrojo, J. Nachweis von Harzen 239.

Cooke, W. D., Reilley, C. N., und Furman, N. H. Endpunktsbestimmung für coulometrische Titrationen 370.

Cooper, M. D. Spektrophotometrische Bestimmung des Nickels im Stahl 151. — Spektrophotometrische Ni-Bestimmung in Al-Legierungen 388.

Cooper, W. C., und Mattern, P. J. Polarographie von Fremdmetallgehalt in Eisenpyrit 438.

Coppini, D., siehe Musajo, L.

Corcoran, siehe Löwenstein.

Cotman jr., J. D., und Claver jr., G. C. Abschätzung von Acetaldehydspuren in Vinylchlorid 237.

Coulson, E. A., Hales, J. L., und Herington, E. F. G. Ultrarotspektroskopische Wasserbestimmung in Pyridin und Homologen 197.

Covello, M., und Capone, A. Bestimmung von 4-Amino-5-jod-salicylsäure (JPAS) in Blut und Harn 75.

Cramer, J. S. N., und Voerman, J. G. Colorimetrische Morphinbestimmung 304.

Criddle, D. W., und Le Tourneau, R. L. Adsorptionsmethode mit Fluorescenzindicatoren für chromatographische Kohlenwasserstoffanalysen 126.

Cronheim, G., siehe Durick, F.

Cruz, W. O. Colorimetrische Bestimmung von Methämoglobin 68.

Curdy, W. H., siehe Smith, G. F.

Čuta, J., siehe Přibil, R.

McCutchan, Ph., und Roth, W. F. Stickstoffbestimmung in Nitroverbindungen 378.

Cyb, P. P., und Kozlovskij, M. T. Trennung von Zink und Eisen durch Elektrolyse 277.

Daasch, L. W., und Smith, D. C. Spektroskopische Bestimmung von Phosphorverbindungen im Infrarot 197.

Darbey, A. Colorimetrierung des Na-Salzes von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) 383.

Datta, S. P., Overell, G. B., und Stack-Dunn, M. Chromatographie auf salzgetränktem Papier 440.

Davies, G. R., siehe Burstall, F. H.

Deb, Ch., siehe Ghosch, N. Ch.

Debney, E. W. Mikrobestimmung von Mg, Ca, Zn mittels Komplexon 455.

Debodard, M., siehe Chatain, H.

Deford, siehe de Ford, D.D., S. 471.

Degroot, J. Pentobarbitalanalyse 297.

Delavault, R., und Irish, R. Kupferbestimmung mit Dithizon in homogener Phase 269.

Demarez, A., siehe Meunier, F.

Denk, G. Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Calcium, Strontium, Barium und Sulfat 99 [Or]

Denk, G., und Dewald, W. Reaktion von Metallsalzen mit NaOH bzw. Na_2CO_3 99.

Denison jr., F. W., siehe Phares, E.F.

Deshmukh, G. S., und Swamy, L. K. Jodometrische Thoriumbestimmung mit seleniger Säure 232.

Desiraut, J. M., siehe Pien, J.

Dewald, W., und Schmidt, H. Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. IV. Die Bestimmung von Trimetaphosphat neben anderen Phosphaten — Kritische Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Trennung mit Bariumchlorid 178 [Or]. — Siehe auch Denk, G.

Diller, H., und Rex, O. Papierchromatographischer Nachweis von Thallium in der toxikologischen Analyse 241 [Or].

Dmitrieva, N. J., siehe Busev, A. J.

Dmitrieva, V. L., siehe Kovalenko, P. N.

Dole, V. P., siehe van Slyke, D. D.

Domange, L., und Longuevalle, S. Flammenphotometrie von Na und K in Pharmazeutika 365.

McDonald, E. J. Invertzuckerbestimmung in Rohrzuckerprodukten 395.

Dorfman, A., siehe Roseman, S.

Dryden, E. C., siehe White, J. W.

Duckert, R., siehe Wenger, P.

Dunabin, I. E., Mason, H., Seyfang, A. P., und Woodman, F. I. Chromatographische Bestimmung von Metallspuren 31.

Dunicz, B. L., und Rosenquist, T. Bestimmung von Sulfidschwefel 288.

Durick, F., King jr., J. St., Ware, P. A., und Cronheim, G. Colorimetrische Bestimmung von Tropinalkaloiden 302.

Dymov, A. M., und Gorelik, S. S. Isolierung von Eisenniobid aus Austenitstahl 150.

Dzjuba, N. P., siehe Škodin, A. M.

Eberius, E. Die Bestimmung funktioneller Gruppen mit dem Karl Fischer-Reagens. I. Teil. Handhabung des Reagenses 81 [Or].

Eder, H. A., siehe van Slyke, D. D.

Edwards, E. G., siehe Bradbury, F. R.

Ehrhardt, U. Triodometer 221.

Eilar, K. R., siehe Terry, D. E.

Ekwall, P., Lundsten, T., und Sjöblom, L. Polarographische Bestimmung von Hormonen 208.

Ellenberg, J. Y., und Owen, L. E. Spektralanalyse in besonderer Atmosphäre 358.

Elvidge, W. F., siehe Adamson, D. C. M.

Elving, P. J., und Ligett, W. B., Fluorbestimmung in organischen Substanzen 45.

Emara, M., und Soliman, M. A. Thalliumbestimmung 241.

Emery, W. O., und Palkin, S. Gravimetrie von Coffein und Antipyrin 327.

van Emster, K., siehe Böhme, H.

Erdey, L., und Bodor, A. Ein neuer Redoxindicator, das 4-Amino-4-methoxy-diphenylamin (Variaminblau) 410 [Or]. — Siehe auch Bodor, A. E.

Erlandsen, R., siehe Walker jr., H. G.

Erlenmeyer, H., v. Hahn, H., und Sorkin, E. Papierchromatographische Trennung von Alkali- und Erdalkali-Ionen 123.

Erlenmeyer, H., siehe Seiler, H.

Euler und Hamberg. Bestimmung von Noradrenalin und Adrenalin 299.

Evers, J. A., siehe Brochmann-Haussen, E.

Fairbairn, D., und Harpur, R. P. Chromatographische Trennung gesättigter Fettsäuren 33.

Fairbridge, R. A., Willis, K. J., und Booth, R. G. Colorimetrische Bestimmungsmethode von reduzierenden Zuckern 66.

Farmer, V. C. Spektrographische Analyse von Pflanzenaschen 363.

Fay, H., siehe Norris, J. F.

Fearon, W. R., und Boggust, W. A. Bestimmung von Prolin und Oxyprolin 310.

Feinstein, L., und McCabe, E. T. Colorimetrische Bestimmung von Nornicotin 302.

Feldstein, M., und Klendshoj, N. C. Bestimmung des Antihistaminicums N^1-p-Methoxybenzyl-N^1-2-pyridyl-N^1-dimethyläthylendiamin (Neohetramin) 160.

Felix, W., siehe Roche, J.

von Fellenberg, Th., siehe Hadorn, H.

Fetterley, G. H., und Hazel, W. Spektrographie von Fe, Al, Ca, Mg 460.

Fife, J. G. Kupferbestimmung in Kohlenstoffstählen 145.

Filippova, N. J., und Kuznecova, L. J. P-, As-, Si-Bestimmung in Nickel und Kupfer 388.

Filomeni, M., und Siesto, A. J. Photometrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Äthylperoxyd 222.

Fischer, H. Fluorometrische Porphyrinbestimmung 80.

Fischer, J., und Zettler, H. Bedeutung der Flammenphotometrie in der Spektralanalyse 363.

Fischer, W. Analyse von Pflanzenschutzmitteln IV: Nachweis und Bestimmung von Thiuramverbindungen 90 [Or].

Fisher, H. J., siehe Lepper, H. A.

Fitzer, E. Direkt messendes Spektrometer 355.

Flaschka, H. Über Sulfidfällungen mittels Thioacetamid und deren Beeinflussung durch Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon 107) [Or]. — Bleititration mit Komplexon(III) 172. — Mikroschnellbestimmung von Blei in Zinkweiß 173. — Titannachweis in Pigmenten 395. — Titrationsverfahren mit Komplexon(III) 453. — Wasserhärtebestimmung mit Komplexon(III) 172.

Flaschka, H., und Holasek, A. Calciumbestimmung mit Komplexon in Blutserum 319.

Flaschka, H., und Huditz, F. Die indirekte maßanalytische Bestimmung von Silber- und Halogen-Ionen mit Äthylendiamintetraessigsäure 104 [Or]. — Über die Komplexontitration von Blei neben anderen Metallen und deren Summenbestimmung 172 [Or].

Flaschka, H., und Lackner, H. Bestimmung v. Blei in Trockenstoffen 398

Flom, D. G., siehe Blaedel, W. J.

Folch, J., siehe van Slyke, D. D.

Fongi, N. Schnellbestimmung von Alkalien in Zement 392.

Fontaine, T. D., siehe Ard, J. S.

de Ford, D. D., Pitts, J. N., und Johns, C. Coulometrische Titration 370.

Fowler, R. M., Hazel, W. M., Highfill, I. P., und Stevens, R. E. Silicatanalyse 459.

Freiser, H., siehe Uhlig, L. J.

Freund, H., siehe Brookshier, R. K.

Frey, J., und Schlechter, M. Thallium in Magensaft und Darm 244.

Freytag, H. Die konduktometrische Bestimmung der Zusammensetzung von alkalischen thioglykolat- und sulfithaltigen Lösungen 331 [Or].

Friedel, R. A., Pierce, L., und McGovern, J. J. Infrarotanalyse von Phenol, Kresol, Xylenol und Äthylphenol 197.

Frierson, W. J., und Jones, J. W. Papierchromatographische Trennung von radioaktiven Tracers 40.

Fritz, J. S., und Keen, R. T. Maßanalytische Bestimmung von Sulfonamiden 298.

Fritz, J. S., und Misicki, N. M. Titration von Säuren in nicht wäßrigen Lösungsmitteln 217.

Frum, F. S., siehe Korenman, I. M.

Furman, N. H., Cooke, W. D., und Reilley, C. N. Apparatur zur coulometrischen Titration 370.

Furman, N. H., Reilley, C. N., und Cooke, W. D. Coulometrische Titration von Vanadin in Uran 371.

Furman, N. H., siehe Cooke, W. D.

Gabovič, R. D. Fluorbestimmung in Wasser 139.

Gagliardi, E., und Pietsch, R. Thioformamid zur Ausfällung von Iridium und Rhodium 263.

Gagliardi, E., und Pilz, W. Kupferbestimmung mit Trithiokohlensäure 267. — Maßanalytische Molybdänbestimmung 234. — Siehe auch Musil, A.

Gamble, L. W., und Kling, C. E. Spektrochemische Untersuchung von Petroleumaschen 362.

Gambrill, C. M., Gassmann, A. G., und O'Neill, W. R. Spektralanalyse von neuem und gebrauchtem Schmieröl 361. — Siehe auch Clark, R. O.

Gandolfo, N. Bestimmung von DDT in tierischen Organen 75.

Gardell, S. Papierchromatographische Bestimmung von Monosacchariden 116.

Garmendia, A. A., siehe Bach, R. O.

Gassmann, A. G., siehe Gambrill, C. M.

Gastinger, E. Über eine spektralphotometrische Bestimmung des Nitrosophenylhydroxylamins 345 [Or].

Geilmann, W. Thalliumbestimmung 241.

Geller, B. E. Chlorbestimmung in hochmolekularen Substanzen 237.

Genung, L. B., siehe Malm, C. J.

Gericke, S., und Kurmies, B. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Vanadat-Molybdat (VM-Methode) 15 [Or].

Gettler, A. O., und Sunshine, I. Colorimetrische Bestimmung von Alkaloiden in Geweben 76.

Ghosch, N. Ch., Deb, Ch., und Banerjee, S. Bestimmung des Adrenalins der Nebennieren 78.

Giannettasio, G. Photometrische Bestimmung von Glucose im Harn 65.

Gierer, S., und Hoffmann-Ostenhof, O. Colorimetrische Bestimmung der Fuselalkohole 53.

Ginoulhiac, E. Colorimetrische Bestimmung von Chinurenin in Plasma 315.

Girina, V. V., siehe Poležaev, N. G.

Giuffré, L., siehe Bertorelle, E.

Gjems, O., siehe Lydersen, D.

Gleu, K., und Schwab, R. Nachweis von Spurenmetallen im Stahl 143.

Glover, I. H., siehe Hodgson, H. W.

Goldberg, M., siehe Cacan, R. N.

Goldina, C. A., siehe Vaskevič, D. N.

Golubcova, R. V. Wolfram- und Niobbestimmung in hochlegierten Schmelzen 150.

Golubev, V. G., und Štukovskaja, L. A. Jodbestimmung im Wasser 140.

Gonibessowa, J., siehe Tschirkow, S. K.

Goodwin, W. E., und Harris, W. D. Nachweis und Bestimmung von J-131 in Urin 199.

Gorbach, G., und Pohl, F. Spektralanalyse von Spurenmetallen 356.

Gordon, B. E., Wopat jr., F., Burnham, H. D., und Jones jr., L. C. Säulenchromatographie von Aldehydketongemischen 451.

Gordon, C. L., siehe Wichers, E.

Gorelik, S. S., siehe Dymov, A. M.

Gould, M. R., siehe Milner, M.

Goulden, R., siehe Belcher, R.

Gove, J. L., Baum, H., und Stanley, E. L. Bestimmung von Ammoniak neben Methylaminen 46.

McGovern, J. J., siehe Friedel, R. A.

Graham, J. R., siehe Knight, S. B.

Grat-Cabanac, M. Colorimetrische Bestimmung von Eisen bei Gegenwart von Phosphorsäure 294.

Greenblatt, I. J., und Hartman, S. Bestimmung von Calcium in biologischen Flüssigkeiten 71.

Gridgeman, N. T. Spektrophotometrische Bestimmung von Vitamin A 313. — Siehe auch Adamson, D. C. M.

Griel, J. V., und Robinson, R. J. Spektrophotometrische Bestimmung von Titan 229.

Griffenhagen, G. B., und Brady, E. S. Bestimmung von Theophyllin 160.

Griffin, E. L., siehe Lepper, H. A.

Griffiths, J. M., siehe Lewis, J. A.

Grosse, A. V., siehe Kirshenbaum, A. D.

Grove-Rasmussen, M., siehe Hunter, F. T.

Gruber, J., siehe Okáč, A.

Gruzensky, P. M., siehe Mehlig, J. P.

Guill, A. P., siehe Mehlig, J. P.

Gunn, E. L. Spektralanalytische Metallbestimmung in Crack-Katalysatoren 360.

Guščina, S. P., siehe Kozlovskij, M. T.

Gutiérrez-G.-Quijano, R., siehe de la Borbolla-y-Alcalá, J. M. R.

Gwin, B. A., siehe Phares, E. F.

Hadorn, H. Bestimmung der Benzoesäure in Lebensmitteln 49. — Bestimmung der Zuckerarten in diätetischen Nährmitteln 50.

Hadorn, H., und v. Fellenberg, T. Bestimmung von Maltose und Lactose 50.

Hadorn, H., und Jungkunz, R. Bestimmung der Sterine in Eierkonserven und Teigwaren 62.

Hagedorn, P. Jodometrie des Coffeins 324.

von Hahn, H., siehe Erlenmeyer, H.

Hahn, R. B., und Burros, C. L. Radiochemische Analyse von Radio-Niobum 199.

Hale, C. H., und Hale, M. N. Kohlenstoffverbrennung auf Crack-Katalysatoren 152. — Siehe auch Bird, W. L.

Hale, M. N., siehe Hale, C. H.

Hales, J. L., siehe Coulson, E. A.

Hall, J., und Smith, J. Titanbestimmung mit Thymol 229.

Hall, M. E., und Smith, G. M. Bestimmung von Quecksilber und Bromid 225.

Hall, N. F., und Conant, J. B. Titrimetrie mit Perchlorsäure in Eisessig 215.

Hall, N. F., und Werner, T. H. Titrimetrie mit Perchlorsäure in Eisessig 215.

Hall, W., Preisler, P., und Cohen, B. Redoxpotential 168.

Hallmann, L. Klinische Chemie und Mikroskopie 65 [L].

Hamberg, siehe Euler.

Hamilton, P. B., siehe van Slyke, D. D.

Hansen, J., Skiba, P., und Hodgkins, C. R. Spektralanalyse von Eisen in gebrauchten Schmierölen 361.

McHargue, J. S., siehe Austin, C. M.

Harpur, R. P., siehe Fairbairn, D.

Harris, R. J., siehe Purdy, K. M.

Harris, W. D., siehe Goodwin, W. E.

Harrison, J. S., siehe Trevelyan, W. E.

Hart, H. V. Mikrobestimmung von Blei in Mehl 37.

Hartman, F. W., siehe Behrmann, V. G.

Hartman, S., siehe Greenblatt, I. J.

Hartung, E., siehe Allison, L.

Harz, G., siehe Blaedel, W. J.

Haskins, W. T. Colorimetrische Bestimmung von Natrium- und Kupfer-Pentachlorphenolat im Wasser 140.

Haslewood, G. A. D., und King, E. J. Bestimmung von Chlorid in biologischem Material 72.

Hasse, K., und Schumacher, H. W. Bestimmung von l-Glutaminsäure 433 [Or].

Hasselmann, M., und Laustriat, G. Endpunktsbestimmung der Titration von Halogeniden 292.

Hatcher, R. A., und Hatcher, R. L. Bromometrie des Coffeins 324.

Hatcher, R. L., siehe Hatcher, R. A.

Hauschild, U., siehe Thilo, E.

Häussermann, H., siehe Awe, W.

Hayes, J. R., siehe Martin, J. R.

Hazel, W. M., siehe Fetterley, G. H.; sowie Fowler, R. M.

Headington, C. E., siehe Clark, R. O.

Healy, W. B. Borbestimmung mit Chromotrop B 226.

Hecht, F. Fällung von Gallium und Germanium mit Thioacetamid 109.

Heinerth, E. Nachweis von Phosphaten in Waschmitteln 395.

Heinrich, C. F. J. Thalliumbestimmung 241.

Hendel, C. E., siehe Potter, E. F.

Henriet, D., siehe Lamure, J.

Henry, R., und Thevennet, M. Bestimmung der 17-Ketosteroide 316. — Siehe auch Jarrige, P.

Henry, R. A., siehe McBride, W. R.

Herington, E. F. G., siehe Coulson, E. A.

Hermon, S. E., siehe Mills, E. C.

Hernández-Andueza, P. Gasvolumetrische Bestimmung von Harnstoff 309.

Herout, V., siehe Šorm, F.

Hershenson, H. M., und Rogers, L. B. Radiochemische Analyse, Bestimmung von Adsorptionsverlusten 198.

Hester, W. F., siehe Clarke, D. G.

Heymann, E., siehe Allison, L.

Heyrovský, A., und Sochorová, J. Eiweißbestimmung im Harn 67. — Siehe auch Tomiček, O.

Hickam, W. M. Massenspektrometrische Bestimmung von C, O, S in Kupfer 205.

Highfill, I. P., siehe Fowler, R. M.

Hijar-Ariño, A. Harnstoffbestimmung im Blut 308.

Hill, U. T. Phosphorbestimmung im Stahl 142.

Hiller, A., siehe van Slyke, D. D.

Hilty, W. W., siehe Parke, T. V.

Hinsberg, K., und Lang, K. Medizinische Chemie für den klinischen und theoretischen Gebrauch 64 [L].

Hirsch, P., siehe Tillmans, J.

Hodgkins, C. R., siehe Hansen, J.

Hodgson, H. W., und Glover, I. H. Trennung ternärer Mischungen von Alkohol, Äther und Wasser 131.

Höfert, H. J., siehe v. Oer, A.

Högl, O., siehe Tardent, A.

Hoffman, C. W., siehe Kirshenbaum, A. D.

Hoffmann-Ostenhof, O., siehe Gierer, S.

Hofmann, H., und Staudinger, H. Papierchromatographische Trennung und Bestimmung der Nebennierenrindenhormone 123.

Hol, P. J. Blausäurebestimmung in verdünnten Lösungen 456. — Kalium- und Natriumgehalt von Blutlaugensalz, Tüpfelmethode 457, 458.

Holasek, A., siehe Flaschka, H.

Holley, A. D., und Holley, R. W. Alkoholnachweis in sehr verdünnten Lösungen 381.

Holley, R. W., siehe Holley, A. D.

Holman, W. I. M., und Lange, D. J. Bestimmung von n-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäureamid im Harn 317.

Holzbecher, Z. Quecksilbernachweis durch Brenztraubensäure-Phenylhydrazon 224.

Hoogland, P. L., siehe Mendel, B.

Hopkins, A. D., siehe Carpenter, D. I.

Hopkins, E. H., siehe Adamson, D. C. M.

Hopkinson, F. J., siehe Wernimont, G.

Horak, O. Die Bestimmung des Schwefels in hoch zementithaltigen Eisensorten nach dem Entwicklungsverfahren 245 [Or].

Horn, D. Colorimetrische Bestimmung des Phenacetins 156.

Hough, L., Jones, J. K. N., und Wadman, W. H. Quantitative chromatographische Trennung von Zukkerarten 32.

Hovorka, V., und Morávek, J. Nachweis von Cyanid-Ion durch Farbreaktion 456.

Howard, R., siehe Shepherd, M.

Hoyer, G. Photometrische Bestimmung des Serumeisens 71.

Hudgens jr., J. E., und Cali, P. J. Bestimmung von Antimon durch Aktivierungsanalyse 200.

Huditz, F., siehe Flaschka, H.

Hübener, H. J. Flammenphotometrie, Methoden und Geräte 364.

Huff, J. W., siehe Levitas, N.

Huggins, R. A, siehe Seibert, R. A.

Hughes, H.K., siehe Anderson, J.W.

Hugonnet, J., siehe Péronnet, M.

Hume, D. N., siehe Cave, G. C. B.

Hunter, F. T., Grove-Rasmussen, M., und Soutter, L. Bestimmung von Hämoglobin im Plasma oder Serum 68.

Irish, R., siehe Delavault, R.

Isherwood, F. A. Säulenchromatographie an Silicagel 450.

Ivancov, L. M., siehe Varšovskaja, L. N.

Ivanov, V. I., siehe Štutman, M. N.

Izmajlov, N. A., siehe Škodin, A. M.

Jackisch, J., siehe Tillmans, J.

James, W. A., und Belser, R. E. Bestimmung des Gesamtchlors in chlorhaltigen Salzgemischen 291.

Jamison, N. C., Kohler, T. R., und Koppius, O. G. Infrarot-Instrument zur spektroskopischen Industriekontrolle 195.

Jankowitz, G., siehe Seifert, P.

Janovsky, J. V. Farbreaktion mit Nitrokörpern 161.

Jarrige, P., und Henry, R. BIAL-Reaktion zur Pregnandiol-Glucuronatbestimmung im Harn 312.

Jensen, F. W., siehe Blaedel, W. J.

Jenšovský, L. Neutralisationstitration an Metallelektroden 220.

Jilke, W. Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes von Wein 53.

Jindra, A., Kalvoda, R., und Zýka, J. Amperometrische Bestimmung von Pharmazeutika 212.

Johns, C. J., siehe de Ford, D. D.

Johnson, C. M., siehe Prater, A. N.

Johnson, M. G., und Robinson, R. J. Polarographische Bestimmung von Molybdän und Nitrat 206.

Jones, J. K. N., siehe Hough, L.

Jones, J. W., siehe Frierson, W. J.

Jones jr., L. C., siehe Gordon, B. E.

Jones, L. T. Bestimmung von Hexametaphosphat 397. — Bestimmung von Trimetaphosphat und Hexametaphosphat 179.

Jones, M., und Thatcher, R. L. Spektrophotometrie von Aspirin, Phenacetin und Coffein 299.

Jones, S. L., siehe Lingane, J. J.

Jonsson, K., siehe Örtenblad, B.

Jungblut, F. Molybdän- und Wolframbestimmung in Schnellarbeitsstählen 149, 240.

Jungkunz, R., siehe Hadorn, H.

Kabllee, E., siehe Lohss, Fr.

Kagan, B. M., siehe Kaiser, E.

Kaiser, E., und Kagan, B. M. Mikrobestimmung der Fettsäuren im Blutserum 73.

Kalle, K., siehe Bierich, R.

Kallmann, S. Bleibestimmung und Trennung von Wismut 282.

Kalvoda, R., und Zýka, J. Amperometrische Bestimmung von Antipyrin und Irgapyrin 212. — Anwendung der Dead-stop-Methode in der pharmazeutischen Analyse 153.

Kalvoda, R., siehe Jindra, A.

Kanevskaja, R. S. Phosphatbestimmung in Eisenerzagglomeraten 394.

Karplus, R., siehe Lingane, J. J.

Kaselis, R. A., Leibmann, W., Seaman, W., Sickels, J. P., Stearns, I., und Woods, J. T. Bestimmung der Pteroylglutaminsäure 158.

Kassner, J. L., und Ozier, M. A. Aluminiumbestimmung in Stahl- und Eisenerzen 145.

Kaufmann, H. P., und Budwig, J. Papierchromatographische Trennung von Fettsäuren und Fetten 117.

Kaufmann, H. P., Budwig, J., und Schmidt, C. W. Papierchromatographische Trennung und Nachweis von 9,11-Linolsäure, β-Elaeostearinsäure und β-Licansäure 118.

Kaye, W. J., siehe Clark, G. L.

Keen, R. T. Bestimmung von Aminen in Kohlenwasserstoffen 218. — Siehe auch Fritz, J. S.

Kehl, R., und Stich, W. Papierchromatographische Bestimmung von Porphyrinen 445.

Keller, H., siehe Riffart, H.

Kelly, M. W. Borbestimmung im Stahl 143.

Kember, N. F. Säulenchromatographie, Thoriumbestimmung in Monazitsand 452.

Kember, N. F., und Wells, R. A. Chromatographische Bestimmung von Gold neben Platinmetallen 35.

Kemp und Zuidweg. Vergleichsfarblösung aus $CoCl_2$ zur Blutzuckerbestimmung 311.

Kemula, W., und Siekierski, S. Amperometrische Bestimmung von Sauerstoff in Wässern 209.

Kennedy, E. E., siehe Parke, T. V.

MacKenzie, A. J., und Borland, J. W. Aktivierung von Phosphaten durch Neutronenbeschuß 201.

Kernahan, J. L., siehe Torrisi, A. F.

Kerr, S. E., Seraidarian, K., und Wargon, M. Adeninbestimmung im Harn 318.

Ketomaa, A. Mikrobürette 221.

Kibardin, S. A. Bestimmung von Vitamin E im Blutserum 315.

Kinder, J. F. Physikalische Bestimmung von Alkylderivaten des Benzols in Erdölfraktionen 153.

King, E. J., und Bain, D. S. Chloridbestimmung in biologischem Material 72. — Siehe auch Haslewood, G. A. D.

King, H. H., siehe Silker, R. E.

King jr., J. S. Colorimetrische Bestimmung von Colchicin 305. — Siehe auch Durick, F.

Kinnunen, J., und Merikanto, B. Aluminiumbestimmung in Kupferlegierungen 386.

Kiplinger, C. C. Natriumbestimmung durch Flammenphotometrie 364.

Kireeva, A. J., siehe Terent'ev, A. P.

Kirk, M. R., siehe Biggs, M. W.

Kirshenbaum, A. D., Hoffman, C. W., und Grosse, A. V. Verteilungsbestimmung von Ruß in Gummimischungen 239.

Kirsten, W. Halogen-, N-, O-, S-Mikrobestimmungen in organischen Substanzen 44. — Mikro-Stickstoffbestimmung nach Dumas 43.

Kirsten, W., und Wallberg-Olausson, B. Stickstoffbestimmung in Mineralölen 152.

van der Kleij, B. J. Schnellbestimmung von Glykogen in Geweben 66.

Klendshoj, N. C., siehe Feldstein, M.

Kling, C. E., siehe Gamble, L. W.

Knickmann, E. Flammenphotometrie 363.

Knight, S. B., Mathis, W. C., und Graham, J. R. Flammenphotometrie von Na, K, Ca in Gesteinen und Gläsern 365.

Knippenberg, E., siehe Alten, F.

Kodenskaja, V. S., siehe Babko, A. K.

Kössler, I., und Vodehnal, J. Infrarotspektroskopie von Butylderivaten 196.

Köszegi, D., und Salgó, É. Neue maßanalytische Methode zur Bestimmung von Alkalicarbonaten und Alkalihydrogencarbonaten nebeneinander 22 [Or].

Kohler, T. R., siehe Jamison, N. C.

Kolthoff, I. M. Titration von Borsäure in Gegenwart von Phophorsäure 8.

Kolthoff, I. M., und Kuroda, P. K. Amperometrische Titration von Chloridspuren 210.

Konnikov, W. N. Phenolbestimmung in Wasser 140.

Koppius, O. G. Infrarotspektroskopie 195. — Siehe auch Jamison, N. C.

Korenman, I. M., Frum, F. S., und Russkich, A. A. Mikrocolorimetrische Bestimmungen von Nitrit, Sulfit und Furfurol 233.

Kostin, D. I., siehe Oks, R. S.

Kot'a. Bestimmung von Thorium mit seleniger Säure 232.

Kottmeyer, G. Milchsäurebestimmung im Blut 309.

Kovalenko, P. N., und Dmitrieva, V. L. Zinkbestimmung neben Blei 276.

Kozlovskij, M. T., und Guščina, S. P. Chronometrische Methode zur Wismutbestimmung 285. — Siehe auch Cyb, P. P.

Krauss, W., siehe Brüggemann, J.

Kremkus, F., siehe Rauterberg, E.

Kreuger, R. Bestimmung des Glycins mit Ninhydrin 79.

Krishnamurty, K. V. S., und Raghava Rao, Bh. S. V. Bestimmung

und Trennung des Thoriums von Uran 232. — Thoriumtrennung von seltenen Erden mit Anissäure 462.

Kritchevsky, D., siehe Biggs, M. W.

Krivencov, M. I. Reduktionsgerät zur Analyse von Titan und Eisen 283.

Kuhn, R., Birkofer, L., und Ward Quackenbush, F. Reaktion der Thioglykolsäure mit Jod 332.

Kumura, M. Colorimetrische Bestimmung von Digitoxin, Uabain, Strophanthin 300.

Kurmies, B., siehe Gericke, S.

Kuroda, P. K., siehe Kolthoff, I. M.

Kuzel, N. R., siehe Marsh, M. M.

Kuznecova, L. J., siehe Filippova, N. J.

Lackner, H., siehe Flaschka, H.

Lacourt, A., Sommereyns, G., und Claret, M. Papierchromatographische Trennung von Si, B, Mo als Na-Salze 449.

Lacourt, A., Sommereyns, G., und Soete, J. Papierchromatographische Trennung von U, Al, Fe 449.

Lafon, M., siehe Peynaud, E.

Lakshmana Rao, C., siehe Venkataramaniah, M.

Lakshminarayana, D., und Raghava Rao, Bh. S. V. Thoriumbestimmung neben dreiwertigen seltenen Erden 462.

Laktionova, T. E., siehe Poležaev, N. G.

Lambert, J. L., Arthur, P., und Moore, Th. E. Bestimmung von Spuren Selen im Wasser 137.

Lambert, J. L., Moore, T. E., und Arthur, P. Selenbestimmung 138.

Lamure, J., und Henriet, D. Abscheidung der Kieselsäure 458.

Landwehr, G., siehe Alexander, B.

Lang, K., siehe Hinsberg, K.

Lang, W. Bestimmung von Gerbstoffen 238. — Persedonnachweis 307.

Lange, B. Kolorimetrische Analyse 354 [L].

Lange, D. J., siehe Holman, W. I. M.

Langenbeck, W. Einführung in die organisch-technische Chemie 373 [L]. — Lehrbuch der organischen Chemie 373 [L].

Lapp Otis. M., siehe Lepper, H. A.

Lauersen, F., und Orth, W. Zersetzung von Dichlorphenolindiphenol in saurem Milieu 169.

Laustriat. G., siehe Hasselmann, M.

Lederer, M., und Silberman, H. Papierchromatographie von Thiouracil und Derivaten 446.

Lehmann, H. A., siehe Ruff, O.

Lehmann, J. Bestimmung nicht acetylierter p-Aminosalicylsäure im Blut 74.

Leibmann, W., siehe Kaselis, R. A.

Lein, A., und Schwartz, N. Jodbestimmung durch Katalyse der Cer(IV)-sulfat-Arsentrioxyd-Reaktion 291.

Lein, M., siehe Albanese, A. A.

Leo, R. Chemische Prüfung von Kernbindern 393.

Lepper, H. A. Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists 132 [L].

Leupold, F. Mikrobestimmung von Plasmal im Serum 69.

Levin, B., Oberholzer, V. G., und Whitehead, T. P. Mikro-Kjeldahl der Serumproteine 379.

Levin, H., siehe Clark, R. O.

Levin, R., und Brauer, R. W. Eiweißbestimmung mit der Biuretreaktion 67.

Levine, S. W., und Okamoto, A. H. Tetraäthylblei in Gasolin, Bestimmung durch Röntgenstrahl-Absorption 367.

Levitas, N., Robinson, J., Rosen, F., Huff, J. W., und Perlzweig, W. A. Fluorometrische Bestimmung der Pyridin-Nucleotide im Blut 70.

Lewis, J. A., und Griffiths, J. M. Papierchromatographische Trennung von Metallen und Metallgemischen 38.

Lewis, W. B., siehe Blaedel, W. J.

Leyers, H., siehe Seifert, P.

Leyton, L. Flammenphotometer 364.

Libina, R. S., Miller, A. D., und Musakin, A. P. Schnellbestimmung von freiem Schwefel 287.

Liebhafsky, H. A., und Zemany, P. D. Polychromatische Röntgenstrahlung in der Analyse 115.

Lifšic, M. M. Aschebestimmung in Kohle 395.
Ligett, W. B., siehe Elving, P. J.
Likins, M. R., siehe van Loon, E. J.
Lingane, J. J. Elektrolytische Kupfertrennung von Sb 369. — Polarographische Zinkbestimmung 369.
Lingane, J. J., und Jones, S. L. Elektrolyse von Kupfer, Wismut, Blei und Zinn 270.
Lingane, J. J., und Karplus, R. Manganbestimmung 292.
Linstead, R. P., siehe Burstall, F. H.
Lipmann, L., und Tuttle, L. C. Bestimmung von Diacylamiden 74.
Lisicki, N. M., siehe Fritz, J. S.
Lockemann, G. Ein Schnellverfahren zur Ermittlung des Arsengehalts von Traubenmost und anderen Fruchtsäften 26 [Or].
Loewe, L., siehe Cacan, R. N.
Löwenstein, Corcoran und Page. Steroidbestimmung 316.
Löwenthal, J. Gensitinsäurebestimmung im Blut 78.
Lohss, Fr., und Kabllee, E. Bestimmung von Pyramidon durch Diazoreaktion 77.
Long, M. V., siehe Phares, E. F.
Longuevalle, S., siehe Domange, L.
van Loon, E. J., Likins, M. R., und Seger, A. J. Natriumbestimmung in biologischem Material 319.
Lossing, F. P., siehe Tickner, A. W.
Lucas, V. Analytische Eigenschaften von Ascorbinsäure 64.
Lugg, J. W. H., und Overell, B. T. Papierchromatographischer Nachweis von aliphatischen Säuren 117.
Lumpkin, H. E., und Thomas, B. W. Massenspektrometrische Bestimmung von Aromaten in Lösungsmitteln und Benzinen 204.
Lundsten, T., siehe Ekwall, P.
Lydersen, D., und Gjems, O. Beitrag zur konduktometrischen Sulfattitration 189 [Or].

Macheboeuf, M., siehe Cheftel, R.-I.; sowie Munier, R.
Mackinney, G., siehe Prater, A. N.
Madaus, G., und Meyer, Fr. Nachweis von Pyramidon und anderen Pyrazolonderivaten 158.
Mader. Photometrische Wolframbestimmung im Stahl 150.
Magee, R. J., siehe Miller, C. C.
Mahon, J. H., und Chapman, R. A. Bestimmung von Antioxydantien in Schweineschmalz und Speck 56.
Majer, V., und Cejpová, M. Thoriumbestimmung mit Oxalat-Permanganat 233.
Malamand, F. Spektrographische Analyse metallischer Oberflächen 359.
Malaprade, M. L. Maßanalytische Bestimmung von Zinn 229.
Maleeva, E. G. Nachweis von Nickel- und Kobaltsulfid 128.
Malík, J., siehe Přibil, R.
Malm, C. J., Genung, L. B., und Townsend, M. L. Prüfung auf Weichmacher und Verunreinigungen in Filmen und Lacken 238.
Malmberg, Earl W., siehe Trueblood, K. N.
Malyoth, G., und Stein, H. W. Papierchromatographie der Zucker 117.
Mamounas, N., siehe Tabone, J.
Mann, H. D., und Carter, R. H. Bestimmung von DDT in Milch 62.
Manns, T. J., Rechovsky, M. U., und Certa, A. J. Maßanalytische Bestimmung von Barium mittels Komplexon 455.
Manterfield, D., siehe Sykes, W. S.
Maraghini, M. Polarographie von Indium in Zinkschlamm 438.
Markunas, P. C., und Riddick, J. A. Titrimetrie in Eisessig von schwachen Basen und Carbonsäuresalzen 215.
Marner, P. M., siehe Stognij, N. J.
Marron, T. U., und Schifferli, J. Maßanalytische Bestimmung der Alkylarylsulfonate mit p-Toluidin 397.
Marsh, M. M., und Kuzel, N. R. Spektrophotometrie von Vitamin B_{12} 314.
Marshall, E. K., siehe Bratton, A. C.
Martin, E. C. Papierchromatographische Trennung von Kationen 40.
Martin, F. Analyse sympathomimetischer Amine 298.
Martin, J. R., und Hayes, J. R. Bestimmung von Bor durch Ionenaustausch 372.

Marunina, A. J., siehe Popel, A. A.

Marzolis, E. G., siehe Pjankov, V. A.

Mashiko, Y. Polarographische Bestimmung von β-Methylumbelliferon 208.

Mason, H., siehe Dunabin, I. E.

Massingham, W. E., siehe Stacey, M.

Mathis, W. C., siehe Knight, S. B.

Mattern, P. J., siehe Cooper, W. C.

Matyska, B., siehe Přibil, R.

Maurer, H., siehe Ackermann, D.

Mayer, G., siehe Schultz, O. E.

Mecarelli, E., siehe Anastasi, A.

Meek, J. S., siehe Roberts, E. R.

Mehlhose, K. Aufschluß von Erdalkalisulfat, Bleisulfat oder Silicat durch metallisches Natrium 128.

Mehlig, J. P., und Gruzensky, P. M. Spektrophotometrische Bestimmung von Kupfer 267.

Mehlig, J. P., und Guill, A. P. Dithizon als Indicator zur Zinkbestimmung 275.

Melamed, S. J., siehe Syrokomskij, V. S.

Mendel, B., und Hoogland, P. L. Blutzuckerbestimmung 311.

Merikanto, B., siehe Kinnunen, J.

van Meter, R., Bailey, C. W., und Brodie, E. C. Massenspektrometrische Stickstoffbestimmung in Roherdölen 204.

Metz, L., siehe Wöhler, L.

Meunier, F., und Demarez, A. Wasserstoffbestimmung im Stahl, Vakuumschmelzmethode 384.

Meyer, Fr., und Schneider, V. Adsorptionsanalytischer Nachweis von Flaveserin A 158. — Siehe auch Madaus, G.

Meyer, H.-J., und Brack, Ch. Bestimmung von Sauerstoff in Wasser 137.

Michalec, Č., siehe Slavík, K.

Middeldorf, R., und Montigny, W. Chininuntersuchung auf Nebenalkaloide 303.

Middleton, G., und Stuckey, R. E. Standardisierter Kjeldahl-Aufschluß zur N-Bestimmung 377.

Mikó, G. Trennung von Coffein und Antipyrin 327.

Miller, A. D., siehe Libina, R. S.

Miller, B. F., siehe Miller, Z.

Miller, C. C., und Magee, R. J. Chromatographische Trennung der Erdalkali- und Alkalimetalle 38.

Miller, Z., und Miller, B. F. Bestimmung von Serumkreatinin 311.

Mills, E. C., und Hermon, S. E. Erfassung von Analysenresultaten 263.

Milner, G. W. C., und Whittem, R. N. Gerät zur Elektrolyse bei kontrolliertem Elektrodenpotential 368.

Milner, M. Bestimmung der Brenzcatechin-Oxydase 58.

Milner, M., und Gould, M. R. Bestimmung der Phenoloxydase-Aktivität von Weizen 59.

Mitchell, H. L., siehe Pumpelly, C. T.

Moe, O. A., siehe Terry, D. E.

Möhlau, E. Härtebestimmung in Wasser nach Gad und Manthey 136.

Molle, L. Benadryl, Nachweis mit Schwefelsalpetersäure 306.

Monaghan, P. H., Moseley, P. B., Burkhalter, T. S., und Nance, O. A. Verwendung von Hochfrequenzoszillator in der Säulenchromatographie 368.

Montigny, W., siehe Middeldorf, R.

Moore, L. A., siehe Thomas, J. W.

Moore, Th. E., siehe Lambert, J. L.

Morávek, J., siehe Hovorka, V.

Moreau, C. Kjeldahl-Aufschluß von Chinolin und Chinaldin bei Gegenwart von Selenoxychlorid 379.

Morris, C. J. O. Bestimmung der p-Aminosalicylsäure 74. — Siehe auch Butt, W. R.

Morris, P., siehe Butt, W. R.

Mosbach, E. H., siehe Phares, E. F.

Moseley, P. B., siehe Monaghan, P. H.

Mudd, R. L., siehe Burdon, K. L.

Müller, A. Nachweis ätherischer Öle und Phytochromogene 399. — Siehe auch Bersin, T.

Mulder, H., siehe Radema, L.

Mullin, siehe Scribner.

Munier, R. Papiermikrochromatische Trennung von Serin, Äthanolamin, Colamin und Cholin 121.

Munier, R., und Macheboeuf. Mikrochromatographische Trennung von Alkaloiden 120.

Munier, R., siehe auch Cheftel, R.-I.

Murty, G. V. L. N., und Sen, N. C. Colorimetrische Bestimmung von Silicium im Stahl 385.

Musajo, L., und Coppini, D. Bestimmung von Kynurensäure und Xanthurensäure 47.

Musakin, A. P., siehe Libina, R. S.

Musil, A., Gagliardi, E., und Reischl, K. Die Bestimmung von Antimon und Zinn mit Thioformamid 252 [Or].

Musil, A., und Pietsch, R. Bestimmung von Osmium durch direkte Verbrennung 321 [Or]. — Colorimetrische Rutheniumbestimmung 259 [Or].

Myers, G. B., siehe Zak, B.

Nachlas, M. M., siehe Seligman, A. M.

Nachtrieb, N. H., siehe Saltman, W. M.

Nance, K. W. Bestimmung des Kupfers in Eisenlegierungen 145.

Nance, O. A., siehe Monaghan, P. H.

Nanninga, L., und Bink, B. Papierchromatographische Gentisatbestimmung im Harn 123.

Napoli, J. A., und Schmall, M. Extraktionsapparat für feste Substanzen 222.

Naumov, A. J. Photometrische Bestimmung von Acetaldehyd 47.

Navellier, P. Veraschung und Mineralisation 49.

Nebbia, L., siehe Ubaldini, I.

O'Neil, R. C., und Renfrow, W. B. Ammoniaknachweis mit Jod 265.

O'Neill, W. R., siehe Gambrill, C. M.

Neish, A. C. Verteilungschromatographische Bestimmung von Glycerin und verwandten wasserlöslichen Verbindungen 124. — Verteilungschromatographische Trennung von Alkoholgemischen 125.

Neuhaus, E., siehe Vannotti, A.

Neumayer, J. J., siehe Sandell, E. B.

Newcombe, H., McBryde, W. A. E., Bartlett, J., und Beamish, F. E. Colorimetrische Bestimmung von Germanium 228.

Newell. Wasserstoffbestimmung in Stahl 384.

Nicholas, J. W. Kohlenmonoxydbestimmung im Blut 71.

Norwitz, G. Elektrolytische Thalliumbestimmung 227.

Novacic, L., siehe Anastasi, A.

Nutten, A. J., siehe Belcher, R.

Oberholzer, V. G., siehe Levin, B.

von Oer, A., und Höfert, H. J. Flammenphotometrische Bestimmung von Na, K, Ca im Blutserum 366.

Örtenblad, B. Bestimmung von Xylocain durch Nitrierung 156.

Örtenblad, B., und Jonsson, K. Colorimetrische Bestimmung von Xylocain und organischen Basen mit Ammoniumreineckat 155.

Okáč, A., und Čelechovský, J. Kritische Bewertung von Kupferreaktionen 266.

Okáč, A., und Černý, P. Chromatographische Trennung von Bi, Sb^{III}, Sn^{IV}, Cd und Cu 448.

Okáč, A., und Gruber, J. Nitrosoguanidin, Anwendung als Reagens 264.

Okamoto, A. H., siehe Levine, S. W.

Oks, R. S., und Kostin, D. I. Bestimmung von gelbem Phosphor in rotem 390.

Opfer-Schaum, R. Nachweis von Marfanil-Prontalbin-Puder 307.

Ortega, M., siehe Varela, G.

Ortel, S. Penicillinbestimmung in Körperflüssigkeiten und Geweben 317.

Orth, W., siehe Lauersen, F.

Otting, W. Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung 30 [L].

Overell, B. T., siehe Lugg, J. W. H.

Overell, G. B., siehe Datta, S. P.

Owen, L. E., siehe Ellenberg, J. Y.

Ozaki, T., siehe Suzuki, T.

Ozier, M. A., siehe Kassner, J. L.

Page, siehe Löwenstein.

Pagliasotti, J. P., und Porsche, F. W. Spektrographische Bestimmung von Phosphor in Schmierölen 361.

Palmer, A., siehe Bell, D. J.

Paredes, C. Lei. Bestimmung kleiner Mengen Glucose im Blut 65.

Parke, T. V., Ribley, A. M., Kennedy, E. E., und Hilty, W. W. Infrarotspektroskopie von pharmazeutischen Präparaten 197.

Parks, T. D., siehe Clark, G. L.

Partridge, S. M. Papierchromatographischer Zuckernachweis 115.

Partridge, S. M., und Brimley, R. C. Chromatographische Trennung von Aminosäuren 32.

Partridge, S. M., und Westall, R. G. Chromatographische Trennung von Aminosäuren 32.

Patton, A. R. Glykokollbestimmung 161.

Paulais, M. R. Titration von Nitroglycerinlösung 154.

Paulus, W. Barbituratnachweis in der forensischen Praxis 464.

Peattie, R. W., siehe Vallee, B. L.

Pelz, A., siehe Wagner, G.

Pepkowitz, L. F., und Shirley, E. L. Mikronachweis von Schwefel als H_2S 287.

Peregud, E. A. Bestimmung von Dimeren in Sevanit 399.

Perlzweig, W. A., siehe Levitas, N.

Péronnet, M., und Hugonnet, J. Colorimetrisches Verfahren der Glucosebestimmung 65.

Pestemer, M. Reinigung organischer Lösungsmittel 84.

Pevneva, Z. P., siehe Šljapin, B. P.

Peynaud, E., und Charpentié, Y. Bestimmung der Milchsäure in vergorenen Getränken 55.

Peynaud, E., und Lafon, M. Bestimmung von Diacetyl, Acetoin und 2,3-Butandiol in Weinbränden 55.

Phares, E. F., Mosbach, E. H., Denison jr., F. W., Carson, S. F., Long, M. V., und Gwin, B. A. Säulenchromatographie organischer Säuren in biologischem Material 452.

Phillips, R. A., siehe van Slyke, D. D.

Pien, J., Desiraut, J. M., und Rochelle. Bestimmung von quaternären Ammoniumverbindungen in Milch und Wasser 61.

Pierce, L., siehe Friedel, R. A.

Pietsch, R., siehe Gagliardi, E.; sowie Musil, A.

Pilz, W., siehe Gagliardi, E.

Pinchas, S. Infrarot-Spektroskopie von Diäthylenglykoldinitrat und Nitroglycerin 196.

Pitts jr., J. N., Calvert, J. G., und Blacet, F. E. Massenspektrometrie von n- und i-Propyljodid 203.

Pitts, J. N., siehe de Ford, D. D.

Pjankov, V. A., und Marzolis, E. G. Silicat- und Phosphatbestimmung in biologischem Material 400.

Plazin, J., siehe van Slyke, D. D.

Pleskow, V. A. Potentiale von Metallelektroden 213.

Podolskaja, E. V., und Šumovskij, E. G. Bestimmung der Verteilung des Wasserstoffs im Stahl 142.

Pohl, F., siehe Gorbach, G.

Poirier, P., siehe Berret, R.

Poležaev, N. G. Blei- und Zinkbestimmung in Luft 282.

Poležaev, N. G., Girina, V. V., und Laktionova, T. E. Bestimmung schädlicher Stoffe in Luft 134.

von Polheim, P. Zur Bestimmung des Bors in Phosphaten mit Borax-Zusatz 8 [Or].

Poljak, L. J., und Semjakin, F. M. Potentiometrische Bestimmung von Zink in Magnesiumlegierungen 386.

Poljakova, V. V., siehe Varšovskaja, L. N.

Polya, J. B., und Tardew, P. L. Colorimetrische Prüfung auf Diacylamide in biologischen Flüssigkeiten 74.

Pool, M. F., siehe Prater, A. N.

Popel, A. A., und Marunina, A. J. Amperometrische Bestimmung von Zink in Messing und Verzinkungsbädern 210.

Popova, N. M. Kohlenstoffbestimmung in Stahl durch anodische Lösung 141.

Popova, N. M., und Rybina, M. F. Bestimmung von freiem und gebundenem Kohlenstoff in Stählen 141.

Porsche, F. W., siehe Pagliasotti, J. P.

Porter, J. D. Eriochromschwarz T-Indicatorpapier 456.

Portillo, R., siehe Varela, G.

Pospelova, E. S., siehe Andreev, A. S.

Posthumus, G. Fettbestimmung nach Gerber in der Milch 60.

Potratz, H. A., siehe Affsprung, H. E.

Potter, E. F., und Hendel, C. E. Bestimmung der schwefligen Säure in getrockneten weißen Kartoffeln 58.

Pouradier, J., siehe Chateau, H.

Powers, J. M., siehe Clark, R. O.

Prandtl, W. Wellenlängen von Spektren in Angström- und E-Einheiten 31 [L]. — Eine neue Einheit für die Wellenlängen von Spektren 31 [L].

Prater, A. N., Johnson, C. M., Pool, M. F., und Mackinney, G. Bestimmung von schwefliger Säure 58.

Preisler, P., siehe Hall, W.

Presser, R., siehe Westwood, W.

Přibil, R. Verwendung von Komplexon(III) zur qualitativen Halbmikroanalyse 218.

Přibil, R., und Blažek, A. Polarographische Bestimmung von Molybdat bei Anwesenheit von Komplexon 207.

Přibil, R., und Čuta, J. Wismut, Bestimmung und Trennung mittels Komplexon 284.

Přibil, R., und Malík, J. Colorimetrische Bestimmung von Kobalt 295.

Přibil, R., und Matyska, B. Komplexon als Maßlösung bei der Amperometrie von Wismut 209.

Přibil, R., und Schneider, P. Titantrennung von Aluminium und Schwermetallen 230.

Přibil, R., und Sýkora, J. Selektive Jodometrie von Chromat mittels Komplexon 289.

Přibil, R., und Zábranský, Z. Polarographische Bestimmung von Thallium neben Blei 205.

Priležaeva, E. N., siehe Šostakovsky, M. F.

Procter, D. P., siehe Trevelyan, W. E.

Proskurjakova, G. F. Kieselsäure, Verhalten in sauren Lösungen 281.

Pugh, W. Maßanalytische Eisen(III)-Bestimmung mit Quecksilber(I)-salz 129.

Pullman, A., siehe Pullman, B.

Pullman, B., und Pullman, A. Les Théories électroniques de la Chimie organique 374 [L].

Pummerer, R., Schmidutz, G., und Seifert, H. Einwirkung von Feuchtigkeit auf die Beschleunigung von Polymerisationsvorgängen 428.

Pumpelly, C. T., Mitchell, H. L., und Silker, R. E. Carotinbestimmung in Alfalfa-Mehl 59.

Purdy, K. M., und Harris, R. J. „Konstant-Volumen-Röhren-Methode" in der Massenspektrometrie 204.

Purushottam, A., und Raghava Rao, Bh. S. V. Zirkonbestimmung mittels Tannin 230.

Quackenbush, F. W., siehe Kuhn, R.

Quadrat, O., und Švejda, Z. Berylliumbestimmung im Beryll 272.

Radema, L., und Mulder, H. Fettbestimmung in Milch 60.

Raff, P., siehe Wittig, G.

Raghava Rao, Bh. S. V., siehe Krishnamurty, K. V. S., sowie Lakshminarayana, D., Purushottam, A., Venkataramaniah, M., und Venkateswarlu, Ch.

Ratner, jr., J. B., siehe Clark R. O.

Rauterberg, E., und Kremkus, F. Humusbestimmung im Boden 236.

Ray, N. E., siehe Christensen, H. N.

Rechovsky, M. U., siehe Manns, T. J.

Reilley, C. N., siehe Cooke, W. D.

Reindollar, W. F., siehe Lepper, H. A.

Reischl, K., siehe Musil, A.

Reiss, R., siehe Täufel, K.

Reitstötter, J., und Schipke, F. Saponinbestimmung durch Messung der Oberflächenspannung 157.

Reitzenstein, F., und Stamm, G. Farbreaktion von Nitrokörpern 161.

Renfrow, W. B., siehe O'Neil, R. C.

Rex, O., siehe Diller, H.

Reznik, B. A. Mikroschwefelbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk 239.

Ribley, A. M., siehe Parke, T. V.

Ricciuti, C., siehe Willits, C. O.

Rickards, J. C., siehe Boxer, G. E.

Riddick, J. A., siehe Markunas, P. C.
Riehm-Lange, Flammenphotometer 364.
Riffart, H., und Keller, H. Cholesterinbestimmung 62.
Riggs, Th. R., siehe Christensen, N. H.
Roberts, E. R., und Meek, J. S. Verwendung der Vibrierelektrode zur Polarographie 437.
Robin, Y., siehe Roche, J.
Robinson, D. Z., siehe Williamson, D. E.
Robinson, J., siehe Levitas, N.
Robinson, R. J., siehe Griel, J. V., sowie Johnson, M. G.
Robinson, W., und Stotz, E. Titration von Ascorbinsäure mit Dichlorphenolindophenol 163.
Roche, J., Felix, W., Robin, Y., und van Thoai, N. Papierchromatographie von Guanidinderivaten 443.
Rochelle, siehe Pien, J.
Rock, S. M., siehe Shepherd, M.
Röder, G. Fettbestimmung nach Gerber in der Milch 60.
Rogers, L. B., siehe Hershenson, H. M.
Romeike, A. Atropinbestimmung in Pflanzenmaterial 302.
Roseman, S., und Dorfman, A. Bestimmung des Gentisinsäurestoffwechsels 77.
Rosen, F., siehe Levitas, N.
Rosenquist, T., siehe Dunicz, B. L.
Roth, W. F., siehe McCutchan, Ph.
Rózsa, P., siehe Schulek, E.
De la Rubia-Pacheco, J., und Blasco López-Rubio, F. Bestimmung von Barium und Sulfat durch Trübungsmessung 275.
Rüdorff, W., und Zannier, H. Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Kaliums über das Kaliumtetraphenyloborat 1 [Or].
Ruff, O., und Lehmann, A. Einführung in das chemische Praktikum für Studierende der Chemie und Hüttenkunde 353 [L].
Russkich, A. A., siehe Korenman, I. M.
Ruždič, J., siehe Weber, K.
Rybina, M. F., siehe Popova, N. M.
Sakaguchi, T., und Yasuda, H. Papierchromatographische Bestimmung von Alkalichloriden und $MgCl_2$ 449.
Sale, J. W., siehe Lepper, H. A.
Salgó, É., siehe Köszegi, D.
Saltman, W. M., und Nachtrieb, N. H. Spektrographie der Verunreinigungen von Galliumchloridlösung 358.
Salvesen, B., siehe Wickström, A.
Samuelson, O., und Schramm, K. Bestimmung der Salzkonzentration mittels Anionenaustauscher 372.
Sandell, E. B. Mikrobestimmung von Wasser in Mineralien 390.
Sandell, E. B., und Neumayer, J. J. p-Diäthylaminobenzylidenrhodanin als Ampholyt 272. — Photometrische Spurenbestimmung von Silber 271.
Šapiro, M. Ja. Colorimetrische Molybdänbestimmung 235.
Sarudi, I. Bestimmung der Citronensäure in Milch 61.
Satanaryanamurthy, T. K., siehe Venkataramaniah, M.
Schaeffer, H. F. Isochinolin als Reagens 264.
Schales, O., und Schales, S. S. Decarboxylase aus „Squash" 433.
Schales, S. S., siehe Schales, O.
Scheffer, E. R., siehe Mac Cardle, L. E.
Schifferli, J., siehe Marron, T. U.
Schipke, F., siehe Reitstötter, J.
Schlecht, W. G., siehe Wichers, E.
Schlechter, M., siehe Frey, J.
Schleicher, A. Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. III. Beschleunigung durch induktive Kopplung 401 [Or].
Schmall, M., siehe Napoli, J. A., sowie Wollish, E. G.
Schmeisser, siehe Staudinger.
Schmidt, C. W., siehe Kaufmann, H. P.
Schmidt, H., siehe Dewald, W.
Schmidutz, G., siehe Pummerer, R.
Schneider, P., siehe Přibil, R.
Schneider, V., siehe Meyer, Fr.
Schou, M. Bestimmung der Pyridin-Nucleotide im Blut 70.
Schramm, K., siehe Samuelson, O.

Schramme, A. Bestimmung von Restbenzin in Extraktionsschroten 397.

Schrenk, W. G., siehe Silker, R. E.

Schrenk, W. G., und Clements, H. E. Lithiumtartrat als spektrochemischer Puffer 358.

Schtschigol, M. B., und Birnbaum, S. M. Chromatbestimmung neben Dichromat 290.

Schuhknecht, W., siehe Wurzschmitt, B.

Schulek, E., und Rózsa, P. Analyse von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-(p-aminobenzolsulfonamino)-5-pyrazolon 159. — Borsäurebestimmung in den Budapester Thermalquellen 5.

Schulek, E., und Szakács, O. Beiträge zur titrimetrischen Borsäurebestimmung 5 [Or].

Schultz, O. E., und Mayer, G. Antipyrinfällung mit Tetraphenylbornatrium 327. — Bestimmung von N-haltigen Arzneistoffen mit Natriumtetraphenylborat 3.

Schumacher, H. W., siehe Hasse, K.

Schwab, R., siehe Gleu, K.

Schwartz, N., siehe Lein, A.

Schwarzenbach, G. u. Mitarb. Titrationsverfahren mit Versene (Komplexon III) 71. — Siehe auch Biedermann, W.

Scribner und Mullin. Carrier-distillation-Methode 32.

Seaman, W., und Allen, E. Einstellung von Perchlorsäure-Maßlösung durch saures Kaliumphthalat 216. — Siehe auch Kaselis, R. A.

Šedivec, V. Quecksilberbestimmung mit Mercaptophenylthiodiazolon bei Gegenwart von Komplexon 223.

Šedivec, V., und Vašák, V. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer mit Diäthyldithiocarbamat 268.

Šedivec, V., siehe auch Vašák, V.

Seger, A. J., siehe van Loon, E. J.

von Segesser, A., siehe Stüpel, H.

Seibert, R. A., Huggins, R. A., und Bryan, A. R. Kaliumbestimmung in biologischem Material 319.

Seidman, J. Infrarotanalyse von cis- und trans-Dekahydronaphthalin 197.

Seifert, H., siehe Pummerer, R.

Seifert, P., und Brossmer, R. Arsenbestimmung in biologischem Material 320.

Seifert, P., und Jankowitz, G. Morphinbestimmung 304.

Seifert, P., und Leyers, H. Methanoleinfluß auf die Blutalkoholbestimmung 308.

Seiler, H., Sorkin, E., und Erlenmeyer, H. Bestimmung papierchromatographisch getrennter Metallionen 124.

Seligman, A. M., und Nachlas, M. M. Colorimetrische Bestimmung von Lipase und Esterase 308. — Siehe auch Alexander, B.

Seligson, D., und Seligson, H. Mikrobestimmung von Kohlendioxyd 278.

Seligson, H., siehe Seligson, D.

Semjakin, F. M., siehe Poljak, I. J.

Sen, N. C., siehe Murty, G. V. L. N.

Sendroy, J. Chloridbestimmung in biologischem Material 72.

Senise, P. Jod-Azidreaktion zum Nachweis und zur Bestimmung von Rhodanid 457.

Seraidarian, K., siehe Kerr, S. E.

Serfass, E. J., siehe Steinhardt jr., R. G.

Séris, G. Nachweis von Apfelwein in Wein 53. — Papierchromatographische Farbstoffbestimmung in Lebensmitteln 447.

Seyfang, A. P., siehe Dunabin, I. E.

Shafer, G. E. E., siehe Wollish, E. G.

Shapiro, L., siehe Alford, W. C.

Shapiro, S., siehe Stone, D.

Shehab, S. K., siehe Barakat, M. Z.

Shepherd, M., Rock, S. M., Howard, R., und Stormes, J. Nachweis gasförmiger Verunreinigungen in der Luft 133.

Shinn, L. A., siehe Thomas, J. W.

Shirley, E. L., siehe Pepkowitz, L. F

Shome, S. C. Colorimetrische Bestimmung von Vanadin mit Benzoylphenylhydroxylamin 286.

Short, E. I. Bestimmung von p-Aminosalicylsäure (PAS), Sulphētron und Sulfonamiden in Körperflüssigkeiten 74.

Shu, P., siehe Thorn, J. A.

Sickels, J. P., siehe Kaselis, R. A.

Siegmund, W. Analysenwaage 265.

Siekierski, S., siehe Kemula, W.

Sierra, F., und Carpena, O. Halogen- und Silberbestimmung durch Potentiometrie 464.

Siesto, A. J., siehe Filomeni, M.

Silberman, H., siehe Lederer, M.

Silker, R. E., Schrenk, W. G., und King, H. H. Carotinbestimmung in Alfalfa-Mehl 59. — Siehe auch Pumpelly, C. T.

Sjöblom, L., siehe Ekwall, P.

Skiba, P., siehe Hansen, J.

Škodin, A. M., Izmajlov, N. A., und Dzjuba, N. P. Titration von Basen in wasserfreier Ameisensäure 213.

Skolnik, S., siehe McBride, W. R.

Slater, E. C. Bestimmung von phosphoriliertem Zucker und Adeninnucleotiden 80.

Slavík, K., und Michalec, Č. Stickstoffbestimmung mit Nesslers Reagens 378.

Šljapin, B. P., und Pevneva, Z. P. Halbmikrochemische Chrombestimmung im Chromstahl 147.

van Slyke, D. D., und Folch, J. Oxydationslösung für Kohlenstoffbestimmung 41.

van Slyke, D. D., und Hiller, A. Chloridbestimmung in biologischem Material 72.

van Slyke, D. D., Hiller, A., Phillips, R. A., Hamilton, P. B., Dole, V. P., Archibald, R. M., und Eder, H. A. Berechnung der Plasma-Eiweißkonzentration 67.

van Slyke, D. D., Steele, R., und Plazin, J. Kohlenstoffbestimmung in organischer Substanz durch radiochemische Analyse 198.

Smit, J., siehe Alkemade, C. Th. J.

Smith, A. M., und Agiza, A. H. Bestimmung des α-Aminostickstoffs in Aminosäuren 379.

Smith, D. C., siehe Daasch, L. W.

Smith, G. F., und Curdy, W. H. Spektrophotometrische Kupferbestimmung mit 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin 269.

Smith, G. M., siehe Hall, M. E.

Smith, J., siehe Hall, J.

Sochorová, J., siehe Heyrovský, A.

Soete, J., siehe Lacourt, A.

Soliman, M. A., siehe Emara, M.

Sommereyns, G., siehe Lacourt, A.

Sorkin, E., siehe Erlenmeyer, H., sowie Seiler, H.

Šorm, F., Suchý, M., und Herout, V. Trennung von Carbonylverbindungen 47.

Šostakovsky, M. F., Prileżaeva, E. N., und Uvarova, N. I. Bestimmung einfacher Vinyläther 48.

Soutter, L., siehe Hunter, F. T.

Spice, S., siehe Ballard, C. W.

Spies, J. R., und Chambers, D. C. Spektrophotometrische Bestimmung der Aminosäuren 80.

Spilane, L. J. Polarographische Bestimmung von Methacrylnitrit 440.

Splittgerber, A. Sauerstoffbestimmung in Wasser 137.

Šponar, J. Schwefeltrioxydbestimmung in rauchender Schwefelsäure 288.

Stabe, H. Lichtlinienschreiber für Polarographie 205.

Stacey, M., Tatlow, J. C., und Massingham, W. E. Nickelbombe für organische Elementaranalyse 45.

Stack-Dunne, M., siehe Datta, S. P.

Stalzer, R. E., und Vosburgh, W. C. Manganbestimmung bei Jodatanwesenheit in Stickstoffatmosphäre 293.

Stamm, G., siehe Reitzenstein, F.

Stanley, E. L., siehe Clarke, D. G., sowie Gove, J. L.

Stanton, L. S. Chloridbestimmung neben Jodat 290.

Staub, M., und Bosshardt, H. Colorimetrische Tryptophanbestimmung 49.

Staudinger, H., und Schmeisser. Reduktionsmethode für Corticosteroide 316. — Siehe auch Hofmann, H.

Stearns, E. I., siehe Kaselis, R. A.

Steele, R., siehe van Slyke, D. D.

Stein, H. W., siehe Malyoth, G.

Steinhardt jr., R. G., und Serfass, E. J. Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer für die chemische Analyse 366.

Stephen, W. J., siehe Belcher, R.

Stephens, R. L. Colorimetrische Bestimmung von Morphin und Diamorphin 304.

Stevens, R. E., siehe Fowler, R. M.

Stevens, S., siehe Bessman, S. P.

Stevenson, D. P., und Wagner, C. D. Massenspektrometrische Analyse von mono-Deuteroparaffinen 202.

Stich, W., siehe Kehl, R.

Stöckl, W., siehe Zacherl, M. K.

Stognij, N. J., und Marner, P. M. Bestimmung von Erzstaub in Luft 135.

van de Stolpe, C., und van Tongeren, W. Elektrolyse-Apparatur zum Anschluß an das Wechselstromnetz 369.

Stone, D., und Shapiro, S. Kaliumbestimmung in biologischem Material 319.

Stormes, J., siehe Shepherd, M.

Stotz, E., siehe Robinson, W.

Strain, H. H. Elektrochromatographie zur qualitativen Metalltrennung 447.

Streber, R. Analyse von Citronensäure-Alkalibromid-Mischungen 155.

Stuckey, R. E., siehe Adamson, D. C. M., sowie Middleton, G.

Stüpel, H., und von Segesser, A. Quantitative Erfassung anionogenaktiver Kolloidelektrolyte 397.

Štukovskaja, L. A., siehe Golubev, V. G.

Štutman, M. N., und Ivanov, V. I. Spektralanalytische Nickelbestimmung in Kohlenstoffstählen 359.

Suárez-Acosta, R., siehe Burriel-Marti, F.

Suchobokova, N. S., siehe Bogdanov, S. G.

Suchý, M., siehe Šorm, F.

Šumovskij, E. G., siehe Podolskaja, E. V.

Sunshine, I., siehe Gettler. A. O.

Suzuki, T., und Ozaki, T. Bestimmung von Noradrenalin und Adrenalin 299.

Švejda, Z., siehe Quadrat, O.

Svendsen, A. B. Papierchromatographie natürlicher Cumarine 445.

Swamy, L. K., siehe Deshmukh, G. S.

Swann, R. V. Spektrophotometrische Bestimmung von Dimethyltubocurarin und Tubocurarin 305.

Sweetser, Ph. B., siehe Bricker, C. E.

Swift, E. H., siehe Buck, R. P.

Sykes, W. S., und Manterfield, D. Spektrographische Bestimmung von Aluminium in Silicasteinen 359.

Sýkora, J., siehe Přibil, R.

Syrokomskij, V. S., und Melamed, S. J. p_H-Messung 220.

Szakács, O., siehe Schulek, E.

Tabone, J., Mamounas, N., und Thomassey, S. Chromatographische Bestimmung und Trennung von Tryptophan und Kynurenin 126.

Täufel, K., und Reiss, R. Papierchromatographie von Honig und Nektarsäften 116.

Tardent, A., und Högl, O. Glutaminsäurebestimmung in Bouillonpräparaten 62.

Tardew, P. L., siehe Polya, J. B.

Tatlow, J. C., siehe Belcher, R., sowie Stacey, M.

Taurog, A., und Chaikoff, J. L. Mikrobestimmung von Jod im Plasma 72.

Taylor, R. T., siehe Adamson, D. C. M.

Tchakirian, A., und Bévillard, P. Gravimetrische Bestimmung von Germanium 227.

Telep, G., und Boltz, D. F. Photometrie von Niob im UV.-Licht 286. — Spektrophotometrische Bestimmung von Vanadin 285.

Terent'ev, A. P., und Kireeva, A. J. Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff 380.

Terry, D. E., Eilar, K. R., Moe, O. A. Titrimetrie mit Perchlorsäure in Eisessiglösung, Bestimmung aliphatischer Amine mit Perchlorsäure in Eisessiglösung 216.

Thatcher, R. L., siehe Jones, M.

Thevennet, M., siehe Henry, R.

Thilo, E. Anorganische Chemie in Frage und Antwort 354 [L].

Thilo, E., und Hauschild, U. Entwässerung von Phosphaten 179.

van Thoai, N., siehe Roche, J.

Thomas, B. W., siehe Lumpkin, H.E.
Thomas, J. W., Shinn, L. A., Wiseman, H. G., und Moore, L. A. Mikrobestimmung von Jod in Plasma 72. — Siehe auch Blaedel, W. J.
Thomassey, S., siehe Tabone, J.
Thompson, R. H. S., und Watson, D. Glutathionbestimmung im Harn 311.
Thorn, J. A., und Shu, P. Kohlenstoffbestimmung in biochemischem Material 41.
Tickner, A. W., Bryce, W. A., und Lossing, F. P. Massenspektrometrie von deuterierten Methanen 203.
Tiews, J., siehe Brüggemann, J.
Tillmans, J., Hirsch, P., und Jackisch, J. Titration von Ascorbinsäure mit Dichlorphenolindophenol 163.
Toennies, G., siehe Winegard, H. M.
Tomiček, O., und Heyrovský, A. Titrationen in wasserfreier Essigsäure 213.
Tomiček, O., und Valcha, J. Potentiometrische Titration von Chlorid und Bromid in Eisessiglösung 215.
van Tongeren, W., siehe van de Stolpe, C.
Torrisi, A. F., und Kernahan, J. L. Bestimmung von O, H und N in Metallen, Vakuumschmelzmethode 383.
Le Tourneau, R. L., siehe Criddle, D. W.
Townsend, M. L., siehe Malm, C. J.
Trevelyan, W. E., Procter, D. P., und Harrison, J. S. Papierchromatographischer Nachweis von Zucker 115.
Trinder, P. Natriumbestimmung im Serum 319.
Tristam. Herstellung von Kieselsäure für chromatographische Zwecke 33.
Trofimow, A. V., und Zarinskij, V. A. p_H-Messung mit der Glaselektrode 219.
Trueblood, K. N., und Malmberg, Earl W. Aktivität von Kieselsäure-Celit-Mischungen in der Säulenchromatographie 31.
Tschirkow, S. K., und Gonibessowa, J. Alkalimetrische Bariumbestimmung 100.
Tunesi, A., siehe Bertorelle, E.
Turfitt, G. E. Nachweis von Barbitursäurederivaten 154.
Tuttle, L. C., siehe Lipmann, L.

Ubaldini, I., und Nebbia, L. Gravimetrische Bestimmung von Silber 271.
Udenfriend, S., siehe Brodie, B. B.
Uhlig, L. J., und Freiser, H. Colorimetrische Bestimmung von Nickel 296.
Union international de Chimie. Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse 241.
Urey, H. C., siehe Cohn, M.
Usatenko, J. I., und Bulachova, P. A. Silicatanalyse 281.
Uvarova, N. I., siehe Šostakovsky, M. F.

Vacher, M. Fortschritte optischer Methoden zur Bestimmung organischer Substanzen 380.
Valcha, J., siehe Tomiček, O.
Valentin, J., and Brodersen-Kirchübel, G. Chromatographie von Antipyrin und Coffein 328.
DuVall, R. B., siehe Young, C. W.
Vallee, B. L., und Peattie, R. W. Zeitmessung in der Spektralanalyse 355.
Vanetten, C. H., und Wiele, M. B. Stickstoffbestimmung in Nitrilverbindungen 378.
Vannotti, A., und Neuhaus, E. Fluorometrische Porphyrinbestimmung 80.
Varela, G., Ortega, M., und Portillo, R. Polarographie von Folsäure im Vitamin B-Komplex 440.
Varner, J. E., siehe Bulen, W. A.
Varšovskaja, L. N., Ivancov, L. M., und Poljakova, V. V. Spektralanalyse von Zusätzen in Nickel 359.
Vašák, V., und Šedivec, V. Colorimetrische Quecksilberbestimmung mit Kupferdiäthyldithiocarbamat 224. — Nachweis und colorimetrische Bestimmung von Quecksilber 223. — Siehe auch Šedivec, V.
Vaskevič, D. N., und Goldina, C. A. Colorimetrische Bestimmung zweiwertiger Phenole 382.

Venkataramaniah, M., Lakshman Rao, C., und Raghava Rao, Bh. S. V. Trennung des Thoriums von seltenen Erden 463.

Venkataramaniah, M., Raghava Rao, Bh. S. V., und Lakshmana Rao, C. Thoriumtrennung von seltenen Erden und Uran 461.

Venkataramaniah, M., Satanaryanamurthy, T. K., und Raghava Rao, Bh. S. V. Thoriumbestimmung und Trennung mit Benzoesäure 463.

Venkateswarlu, Ch., und Raghava Rao, Bh. S. V. Zirkonfällung mit Zimtsäure 231.

Verschure, J. C. M., siehe Alkemade, C. Th. J.

Vetroy, A. S. Eisen(II)-Titration mit Chlorat 293.

Vieböck, F., und Brecher, C. Massenspektrometrische Jodbestimmung 204.

Vignau, M. Bestimmung von Axerophthol 63.

Villanua, L. Bromometrie des Coffeins 324.

Vlček, A. A. Polarographische Jodidbestimmung in Kochsalz 207.

Vodehnal, J., siehe Kössler, I.

Vodrážka, Z. Polarographisches Verhalten von Hydroxylamin 206.

Voerman, J. G., siehe Cramer, J. S. N.

Vogelbach, C., siehe Wieland, Th.

Voiret, M. Methoden der Sterilisation von Milch 59.

van Voorst, F. Th. Bestimmung der Zuckerarten durch Vergärung 50, 51.

Vosburgh, W. C., siehe Stalzer, R. F.

Wadman, W. H., siehe Hough, L.

Wagner, B. Refraktometrische Alkoholbestimmung 53.

Wagner, C. D., siehe Stevenson, D. P.

Wagner, G., und Pelz, A. Halogenbestimmung in photographischen Emulsionen 235.

Walker, jr., H. G., und Erlandsen R. Betainbestimmung mit saurem Reineckesalz 310.

Wallberg-Olausson, B., siehe Kirsten, W.

Wandrowsky, B., siehe Alten, F.

Ware, P. A., siehe Durick, F.

Wargon, M., siehe Kerr, S. E.

Watson, D., siehe Thompson, R. H. S.

Weber, K., und Ruždič, J. Fluorometrische Bestimmung der Harnporphyrine 80.

van der Weel, N. Vergleichende Versuche zur Kieselsäurebestimmung in Silicaten 459.

Wells, R. A., siehe Burstall, F. H., sowie Kember, N. F.

Wenger, P., Besso, Z., und Duckert, R. Kaliumäthylxanthogenat in der qualitativen Analyse 127.

Werner, A. E. A. Bestimmung der p-Aminosalicylsäure 74.

Werner, T. H., siehe Hall, N. F.

Wernimont, G., und Hopkinson, F. J. Karl Fischer-Titration nach der Dead-stop-Methode 88.

West, G. B. Papierchromatographischer Test von Adrenalinpräparaten 445.

West, T. S., siehe Belcher, R.

Westall, R. G., siehe Partridge, S. M.

Westwood, W., und Presser, R. Magnesiumbestimmung in Gußeisen 146.

Wherry, E. T., und Chapin, W. H. Bestimmung von Borsäure in Silicaten 9.

White, C. E., siehe Alford, W. C.

White, E. V., und Wreight, G. F. Vorerhitzer für Elementaranalyse 375.

White, J. W., und Dryden, E. C. Chromatographische Trennung von 3,5-Dinitrobenzoaten 381.

Whitehead, T. P., siehe Levin, B.

Whittem, R. N., siehe Milner, G. W. C.

Wichers, E., Schlecht, W. G., und Gordon, C. L. Silicat usw., Aufschluß im Einschmelzrohr 460.

Wickström, A., und Salvesen, B. Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Barbituraten 119.

Wieland, Th., Vogelbach, C., und Bielig, H.-J. Einwirkung von Hypochlorit auf Aminosäuren 161.

Wiele, M. B., siehe Vanetten, C. H.

de Wijs, J. C. Identifizierung von Sulfonamiden 155.

Wiley, F. H., siehe Lapper, H. A.

Willard, H. H., siehe Zak, B.

Williams, D. C., siehe Butt, W. R.

Williams jr., J. N. Xanthin- und Guanin-Bestimmung im Harn 318.

Williamson, D. E., und Robinson, D. Z. Direktmessendes Spektrometer 354.

Willimott, S. G., siehe Wokes, F.

Willis, K. J., siehe Fairbridge, R. A.

Willits, C. O., und Ricciuti, C. Amperometrische Titration von Nornicotin 212.

Winegard, H. M., Toennies, G., und Block, R. J. Papierchromatographische Trennung von schwefelhaltigen Aminosäuren 122.

Winter, E. Über den Einfluß von Zinn auf die Bestimmung von Ascorbinsäure 163 [Or].

Wiseman, H. G., siehe Thomas, J.W.

Wittig, G. Tetraphenylbornatrium 327.

Wittig, G., und Raff, P. Darstellung von Natriumtetraphenylborat 1.

Wöhler, L., und Metz, L. Osmiumbestimmung durch Verbrennung 321.

Wokes, F., und Willimott, S. G. Cyanidbestimmung 280.

Wolff, J. H., und Bister, F. Die jodometrische Bestimmung des Coffeins in Proben unbekannten Gehaltes 324 [Or]. — Siehe auch Bister, F.

Wollish, E. G., Schmall, M., und Shafer, E. G. E. Papierchromatographische Nicotinsäurebestimmung neben Nicotinsäureamid 446.

Woodman, F. I., siehe Dunabin, I.E.

Woods, J. T., siehe Kaselis, R. A.

Wopat jr., F., siehe Gordon, B. E.

Wreight, G. F., siehe White, E. V.

Wright, N., siehe Young, C. W.

Wurzschmitt, B. Mikrobestimmung von Stickstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen 42.

Wurzschmitt, B., und Schuhknecht, W. Nachweis von Trimetaphosphat 178.

Yasuda, H., siehe Sakaguchi, T.

Young, C. W., Du Vall, R. B., und Wright, N. Charakterisierung der Benzolring-Substitution durch Infrarotspektron 197.

Young, F., siehe Ayres, G. H.

Zábranský, Z., siehe Přibil, R.

Zacherl, M. K., und Stöckl, W. Mikrojodbestimmung in biologischem Material 400.

Zack, Ph. G., siehe Broderick, E. J.

Zak, B., Willard, H. H., Myers, G. B., und Boyle, A. J. Jodbestimmung in Eiweiß 73.

Zannier, H., siehe Rüdorff, W.

Zarinskij, V. A., siehe Trofimow, A. V.

Zemany, P. D., siehe Liebhafsky, H. A.

Zettler, H., siehe Fischer, J.

Zimmer, P., und Abel, E. G. Bestimmung von Eisenpräparaten in der Pharmazie 157.

Zimmermann, G. Eine neue Farbreaktion auf Aminosäuren. Kritik zu den E. Abderhaldenschen Dioxopiperazin-Farbnachweisen 161 [Or].

Zimmermann, M. Sauerstoffbestimmung in Wasser 137.

Zimmermann, W. Bestimmungsmethoden von Steroiden im Harn 316. — Mikrostickstoffbestimmung 42.

Zuidweg, siehe Kemp.

Zýka, J., siehe Jindra, A., sowie Kalvoda, R.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abwässer, Phenolbestimmung 140.

Acetaldehyd, Bestimmung neben Äthylenoxyd 47; Spurenbestimmung mit 2-Methylindol 237; Trennung von anderen Carbonylverbindungen 47; aus Milchsäure, jodometrische Bestimmung 55.

Acetoin, Bestimmung in Weinbränden 55; chromatographische Trennung 125.

Aceton, chromatographische Bestimmung 125; Nachweis in Luft 133; Trennung von anderen Carbonylverbindungen 47.

Acetylaceton, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Acetylcholin, Bestimmung neben Cholin in biologischem Material 117.

Acetylen, Nachweis in der Luft 133.

Acetylsalicylsäure, Infrarotspektroskopie 197.

Aconitsäuren, Chromatographie, 450.

Acrylnitril, Polarographie 439.

Adenin, Elektrophorese 71.

Adeninnucleotide, Bestimmung 80.

Adenosin, Elektrophorese 71.

Adenosindiphosphorsäure, Elektrophorese 71.

Adenosinmonophosphorsäure, Elektrophorese 71.

Adenosintriphosphorsäure, Elektrophorese 70.

Adrenalin, Bestimmung durch Farbmessung 299; Farbreaktionen 298; Gehaltsbestimmung in den Nebennieren 78; Papierchromatographie 445.

Äpfelsäure, papierchromatographische Trennung 117.

Äthanol, chromatographische Trennung 125; siehe auch Alkohol.

Äthanolamin, papierchromatographische Trennung 121.

Äther, Trennung von Alkohol und Wasser 131.

Äthylbenzol, Nachweis in der Luft 133.

Äthyl-(1-methyl)-butylbarbitursäure, Na-Salz; siehe Pentobarbital 297.

Äthylendiamintetraessigsäure, Beeinflussung der Sulfidfällungen 107; Bestimmung von Silber- und Halogen-Ionen 104; siehe auch Komplexon(III)

Äthylenglykoldiäthyläther (Cellosolve), Lösungsmittel 218.

Äthylenoxyd, Bestimmung von Acetaldehyd neben Äthylenoxyd 47.

α-Äthyl-β-Methylumbelliferon, Polarographie 208.

Äthylperoxyd, photometrische Bestimmung 222.

Äthylphenol, Infrarotanalyse 197.

Agarplattentest, zur Bestimmung antibiotisch wirksamer Substanzen 69.

Akkumulatormassen, aktive; siehe Blei 389.

Aktivierungsanalyse, Anwendung auf Tracer-Untersuchungen 200; Bestimmung des Antimons 200.

Alanin, Farbreaktion 162; papierchromatographische Trennung 122.

Aldohexosen, Bestimmung durch Papierchromatographie 116.

Aldopentosen, Bestimmung durch Papierchromatographie 116.

Aleudrin, Farbreaktion 298.

Alfalfa-Mehl (Luzerne-Mehl), Carotinbestimmung 59.

Aliphatische Säuren, papierchromatographische Trennung 117; siehe auch die einzelnen Säuren.

Alkalibromide, Bestimmung neben Citronensäure 155.

Alkalicarbonate, Bestimmung neben Alkalihydrogencarbonaten 22.

Alkalien, Bestimmung in Zement 392; chromatographische Trennung von Strontium 38; Spektralanalyse von biologischem Material 363; Flammenphotometrische Bestimmung in Arzneimitteln 365; in Blutserum 366; siehe auch Alkalimetalle.

Alkalihydrogencarbonate, Bestimmung neben Alkalicarbonaten 22.

Alkali-Ionen, papierchromatographischer Nachweis mit Violursäure 123; siehe auch Alkalien.

Alkalimetalle, chromatographische Trennung 38; Flammenphotometrie in Glas 364; Spektralanalyse in biologischem Material 363.

Alkaloide, chromatographische Trennung 120; colorimetrische Bestimmung 302; in Geweben 76; elektrolytische Abscheidung an der Kathode 300; Nachweis in Chinin 303; Solanin-t-Bestimmung 306.

Alkane, Bestimmung nichtdeuterierter Alkane durch Massenspektrometrie 202.

Alkohol, Bestimmung in Wein aus Refraktion und Dichte 52, 53; Trennung von Äther und Wasser 131; verteilungschromatographische Trennung 125. siehe Fuselalkohole.

Alkylarylsulfonate, quantitative Bestimmung 397.

Alkylderivate von Benzol, physikalische Bestimmung in Erdölrefraktionen 153.

Aluminium, chromatographischer Nachweis 37; Spurennachweis im Stahl 144; Bestimmung mittels Morinlösung 386; Bestimmung in Kupferlegierung 369, 386; photometrische Bestimmung in Eisenerzen und Stahl 145; spektrochemische Analyse 354; Spektrographie in Silicasteinen 359; Trennung von Silicium und Bestimmung 387; Trennung von Titan 230.

Aluminiumlegierungen, Nickelbestimmung durch Spektrophotometrie 388; spektrochemische Bestimmung von Si, Cu, Mg, Fe, Ni, Mn 354; Zinkbestimmung 386; siehe auch Aluminium.

Aluminiumoxyd, Aufschluß im Einschmelzrohr 460.

Amberlite 410, zur Trennung von Metall-Ionen 124.

Amberlite IR 4, Anionenaustauscher 32.

Amberlite IR 400, Anionen-Austauscher 372; IR 100, Kationen-Austauscher 373.

Ameisensäure, wasserfrei, Titration von Basen 213.

Amidopyrin, Titration neben Irgapyrin 213; Trennung von Coffein 327.

Amine, analytische Reaktionen 298; Bestimmung in nichtwäßrigen Lösungsmitteln 218; papierchromatographische Trennung schwer flüchtiger Amine und α-Aminosäuren 121. Titrimetrie der aliphatischen Amine in Eisessig 216.

1-Amino-4-p-aminophenylnaphthalin, Anwendung zur Wolframfällung 290.

Aminoantipyrin, chromatographische Bestimmung 159; manganometrische Bestimmung 160; Bestimmung im Serum 77, siehe auch Amidopyrin 327.

p-Aminobenzoesäure, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

4-Amino-5-jod-salicylsäure (JPAS), Bestimmung in Blut und Harn 75.

4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin, Verwendung als Redoxindicator 410.

p-Aminophenol, amperometrische Titration 212.

Aminosäuren, Bestimmung von α-Aminostickstoff mittels Ninhydrin 379; Anwendung von Zeo-Karb 215 für säulenchromatograpgische Trennungen 32; spektrophotometrische Bestimmung mittels Kupferphosphataufschwemmung 80.

α-Aminosäuren, papierchromatographische Trennung von schwer flüchtigen Aminen 121.

p-Aminosalicylsäure (PAS), Bestimmung im Blut 74; in Körperflüssigkeiten 74; Bestimmung neben Sulphetron und Sulfonamiden 74.

Ammoniak, Nachweis mit Jod 265; Bestimmung in Mischungen mit Methylaminen 46; Titration neben Thioglykolat und Sulfit 341.

Ammoniumfuroat, Thoriumbestimmung zur Trennung von seltenen Erden 462.

Ammonium-Ion, Papierchromatographie 449; siehe auch quaternäre Ammoniumverbindungen.

Amperometrische Titrationen, Bestimmung von Chloridspuren 210; von Eisen 209; von Kieselsäure 461; Mn, Cr, V in Stahl und Graueisen 211; Sauerstoff in Wasser 209; Wismut mit Komplexon als Maßflüssigkeit 209; Zink in Messing und Bädern 210; von Antipyrin 212; Arzneimitteln 212; Irgapyrin 212; Nornicotin 212; Bestimmung organischer Entwickler 211.

i-Amylalkohol, chromatographische Bestimmung 125.

Analyse, Reproduzierbarkeit von Ergebnissen 263; toxikologische Analyse von Thallium 241.

Analysenmethoden (A.O.A.C.) 132.

Aneuxol, Bestimmung im Serum 77.

Anilin, Bestimmung in der Luft 134; coulometrische Titration 371; potentiometrische Bestimmung 215.

Anionenaustauscher, siehe Ionen-Austauscher.

Anionogenaktive Kolloidelektrolyte, Bestimmung 397.

Anissäure, Reagens zur Thoriumbestimmung 232, 462.

Anorganische Chemie in Frage und Antwort (Thilo) 354 (L).

Anorganische Ionen, papierchromatographie 36.

Anorganische Substanzen, Schwefelbestimmung 45.

Anthranilsäure, Farbreaktion 399.

Antibiotisch wirksame Substanzen, Bestimmung durch d. Agarplattentest 69.

Antihistamine, colorimetrische Bestimmung 76.

Antimon, chromatographischer Nachweis 37; Bestimmung mit Thioformamid 253; Fällung mit Thioacetamid 110; Elektrolyse mit kontrolliertem Potential 368; Gehaltsbestimmung in Zirkondioxyd durch Aktivierungsanalyse 200; papierchromatographische Trennung von Cu, U, Pb, Fe, Bi, Cd, Ti, V, Mo 38.

Antimon(III), capillarchromatographischer Nachweis 448.

Antimon(III)-chlorid, Redoxtitration in Essigsäure 214.

Antimonpentachlorid, Anwendung zur colorimetrischen Vitaminbestimmung 421.

Antimonsulfid, Bildung der roten und schwarzen Modifikation 252.

Antioxydantien, Bestimmung in Schweineschmalz und Speck 56.

Antipyrin, adsorptionsanalytische Bestimmung 159; amperometrische Bestimmung 212; potentiometrische Bestimmung 215; Fällung mit Tetraphenylbornatrium 327; Bestimmung neben Coffein 327.

Antiseptica, Veraschung 49.

Antrostendion, chromatographische Trennung im Blut 127.

Apfelwein, Nachweis in Wein 53.

Apomorphinchlorid, amperometrische Bestimmung 212.

Apparat von Zerewitinoff (Terent'ev und Kireeva) 380.

Arbutin, amperometrische Bestimmung 212.

Arginin, papierchromatographische Trennung 122.

Aromate, massenspektrometrische Bestimmung 204.

Arsen, chromatographischer Nachweis 37; Bestimmung in biologischem Material 320; in Fowlerscher Lösung 154; colorimetrische Bestimmung in Nickel und Kupfer 388; Fällung mit Thioacetamid 110; Nachweis und Bestimmung in Traubenmost und anderen Fruchtsäften 26.

Arsen(III), bromatometrische Bestimmung nach der Dead-stop-Methode 154; cerimetrische Bestimmung (Endpunkt photometrisch) 284.

Arsenfreies Glas 27.

Arsenige Säure, Redoxtitration in Essigsäure 214.

Arzneimittel, flammenphotometrische Alkalibestimmung 365; Coffeinbestimmung durch Jodometrie 324, 327; Bestimmung von Neohetramin 160; von Eisen neben Ascorbinsäure 157; Bestimmung des Gehaltes an l-Ascorbinsäure 157; Bestimmung des Phenacetingehaltes 156; Theophyllingehaltes 160; Bestimmung von Acetylsalicylsäure, Coffein, Codein, Thenylpyramin 197.

Arzneistoffe, stickstoffhaltige, Bestimmung mit Natriumtetraphenylborat 3.

Ascaridol, Bestimmung 156.

Ascorbinsäure, colorimetrische Bestimmung 63, 66, 157; physikalische und chemische Eigenschaften 64; potentiometrische Titration 215; bromatometrische Bestimmung nach der Dead-stop-Methode 154; Bestimmung in Fruchtsäften 64; Bestimmung in Gegenwart von Zinn 163; Redoxtitration mit Variaminblau 416; siehe auch Vitamin C.

Asparagin, papierchromatographische Bestimmung 444.

Asparaginsäure, Farbreaktion 162; papierchromatographische Trennung 122.

Aspirin, spektrophotometrische Bestimmung und Trennung von Phenacetin und Coffein 299.

Atemluft, siehe Luft.

Atropin, colorimetrische Bestimmung 77, 302; kathodische Abscheidung 301; papierchromatographische Trennung 120.

Axerophthol siehe Vitamin A.

Barbiturate, Nachweis 154; Nachweis in der forensischen Praxis 464; papierchromatographische Trennung 119.

Barbitursäurederivate, Nachweis durch Mikroschmelzpunkt 154.

Barium, alkalimetrische Bestimmung 99; Bestimmung durch Trübungsmessung von Sulfat 275; Chromatographie mit Violursäure 124; chromatographische Trennung von Strontium 38; Titration mittels Komplexon 455.

Basen, potentiometrische Titration mit wasserfreier Ameisensäure 213.

Bauxit, Analyse unter Zuhilfenahme von Komplexon III 230.

Benadryl, Nachweis durch Farbreaktion 306.

Benzaldehyd, Trennung von anderen Carbonylverbindungen 47.

Benzedrin, colorimetrische Bestimmung 77; Farbreaktionen 298.

Benzin, Bestimmung von Resten in Extraktionsschroten 397; Gehaltsbestimmung an Tetraäthylblei 153; massenspektrometrische Aromatenbestimmung 204.

Benzoesäure, Bestimmung in konservierten Lebensmitteln 49; Reagens zur Thoriumtrennung von seltenen Erden 463.

Benzol, Nachweis in Luft 133; massenspektrometrische Bestimmung 204; UV-spektrophotometrische Bestimmung in Luft 133; als nichtwäßriges Lösungsmittel für potentiometrische Titrationen 217.

Benzolalkylverbindungen, Bestimmung in Erdöl 153.

Benzolhexachlorid, s. Hexachlorcyclohexan.

Benzol-Methanol, Lösungsmittel für potentiometrische Titration 217.

Benzoylchlorid, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Benzoylphenylhydroxylamin, Reagens zur colorimetrischen Vanadinbestimmung 286.

Benzylmercaptan, potentiometrische Titration 215.

Bergapten, papierchromatographischer Nachweis 445.

Bernsteinsäure, papierchromatographische Trennung 117.

Beryllerze, Analysenvorschrift 460.

Beryllium, Chromatographie mit Violursäure 124; Bestimmung als Pyrophosphat 272; Bestimmung neben Eisen und Aluminium im Beryll 272; Spurennachweis im Stahl 144; Trennung von Eisen und Aluminium 272.

Berylliumoxyd, Aufschluß im Einschmelzrohr 460.

Betain, Bestimmung mit Reineckat 310.

Biologische Flüssigkeiten, Calciumbestimmung 71; colorimetrische Prüfung auf Diacylamid 74.

Biologisches Material, spektralanalytische Bestimmung von Spurenelementen 356; mikrospektrographische Alkalibestimmung 363; Bestimmung von Calcium mit Komplexon 319; von Chlorid 72; Jod 400; Kalium 319; Kohlenstoff 41; Natrium 319; Silicat- und Phosphat (colorimetrisch) 400; Thallium (polarographisch) 206; Neohetramin (colorimetrisch) 160; Penicillin 317; Vitamin B_{12} 314; Xylocain (durch Nitrierung) 155; papierchromatographischer Nachweis von Acetylcholin neben Cholin 117; von Steroiden 440; papierchromatographische Bestimmung von Phosphorsäureestern 312; verteilungschromatographische Bestimmung von organischen Säuren 452; siehe auch Gewebe sowie tierische Organe.

Bis-(dimethyldithiocarbaminyl)-disulfid siehe Thiuram.

Biuretreagens, Herstellung 67.

Blausäure in verdünnten Lösungen, Bestimmung 456.

Blei, Fällung mit Thioacetamid 110, 398; chromatographischer Nachweis 37; Bestimmung durch Titration mit Komplexon 172, 454; neben anderen Metallen (Cu, Ni Co, Zn, Cd, Hg) 172; elektrolytische Trennung und

Bestimmung 270; elektrochromatographische Trennung 447; papierchromatographische Trennung radioaktiver Isotopen 40; papierchromatographische Trennung von Cu, U, Fe, Bi, Sb, Cd, Ti, V, Mo 38; von weiteren Kationen 40; Bestimmung des Nickelgehaltes 389; des Thalliumgehaltes (polarographisch) 205; von Wismutspuren (amperometrisch) 209; nephelometrische Bestimmung in Luft 134, 283; Fällung mit Thioacetamid in der Trockenstoffanalyse 398; Mikrobestimmung in Mehl als Diäthyldithiocarbamatkomplex 57; Mikrobestimmung in Zinkweiß mit Komplexon 173.

Bleichlorid, Bestimmung in salzsaurem Butylalkohol 282.

Bleilegierungen, potentiometrische Bestimmung des Thalliumgehalts 226.

Bleisulfat, Aufschluß mit metallischem Natrium 128.

Blut, Harnstoffnachweis mit Nesslers Reagens 308; Bestimmung von Arsen 320; Calcium 71, 366; Chlorid 72; Kohlenmonoxyd 71; flammenphotometrische Bestimmung von Na, K, Ca 366; Bestimmung von nicht acetylierter p-Aminosalicylsäure 74; 4-Amino-5-jodsalicylsäure (JPAS) 75; Gentisinsäure 78; Glucose 65; Methämoglobin 68; Milchsäure 309; Neohetramin 160; Penicillin 317; Progesteron 126; Pyridin-Nucleotiden 70; Zucker 311; Methanoleinfluß auf die Alkoholbestimmung 308.

Blutserum, Calciumbestimmung mit Komplexon 319; Mikrobestimmung der Fettsäuren 73.

Blutzucker, colorimetrische Bestimmung 66.

Bor, Bestimmung mit Chromotrop B 226; Bestimmung durch Ionenaustausch 372; potentiometrische Titration 372; papierchromatographische Trennung von Si und Mo 449; Bestimmung in Phosphaten 8; im Stahl 143.

Boride, Borbestimmung in Metallverbindungen 391.

Bor-Rhenaniaphosphat, Borsäurebestimmung 14.

Bor-Röchlingphosphat, Borsäurebestimmung 14.

Bor-Superphosphat, Borsäurebestimmung 11.

Borsäure, Bestimmung in Silicaten 9; titrimetrische Bestimmung 5.

Bouillonpräparate, Bestimmung von Glutaminsäure 62.

Brenzcatechin, amperometrische Titration 211, 212; potentiometrische Titration 215.

Brenzcatechinoxydase, Bestimmung 58.

Brenzschleimsäure, Ammoniumsalz, siehe Ammoniumfuroat.

Brenztraubensäurephenylhydrazon, Reagens zum Nachweis von Quecksilber 224.

Brom, chromatographischer Nachweis 37.

Bromäthylaminhydrobromid, Titration in nichtwäßrigen Lösungen 217.

Bromid, potentiometrische Titration in Eisessig 215; Bestimmung durch Titration mit Quecksilber(II)-nitrat 225.

Bronze, siehe Kupferlegierungen.

Brot, Veraschung 49.

Brucin, kathodische Abscheidung 301; papierchromatographische Trennung 120.

Butan, Nachweis in Luft 133.

2,3-Butandiol, Bestimmung in Weinbränden 55; verteilungschromatographische Bestimmung 125.

n-Butanol, chromatographische Trennung 125.

Butyläther, Spektroskopie im Infrarot 196.

Butylalkohol, Spektroskopie im Infrarot 196.

Butylamin, Anwendung als nichtwäßriges Lösungsmittel für die Titration von Säuren usw. 217; für die Titration von Sulfonamiden 298.

Butylmethacrylat, spektroskopische Bestimmung von Buthylalkohol und äther im Infrarot 196.

n-Butyraldehyd, Trennung von anderen Carbonylverbindungen 47.

Cadmium, capillarchromatographischer Nachweis 448; chromatographischer Nachweis 37; mikroskopischer Nachweis mit Isochinolin 264; Fällung mit Thioacetamid 109; amperometrische Bestimmung 209; chromatographische Bestimmung von Spuren 31; Titration mit Cyanoferrat(II)-Lösung 277; mit Komplexonlösung 454;

Summentitration von Cd und Pb mit Komplexon 175; elektrochromatographische Trennung 447; papierchromatographische Trennung von Cu, U, Pb, Fe, Bi, Sb, Ti, V, Mo 38.

Cadmiumsulfat, Colorimetrische Bestimmung zweiwertiger Phenole 382.

Caesium, papierchromatographische Bestimmung 38.

Calcium, chromatographischer Nachweis mit Violursäure 124; alkalimetrische Bestimmung 99; Titration mit Cyanoferrat(II)-Lösung 277; m Komplexon 454, 455; Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten 71; flammenphotometrische Bestimmung in Blutserum 366; chromatographische Trennung von Strontium 38; siehe auch Erdalkalimetalle.

Calciumhumat, siehe Humusbestimmung 237.

Calciumsulfat (aktiviertes) für chromatographische Zwecke 47.

Candida pseudotropicalis zur Bestimmung der Zuckerarten 50.

Cantan, siehe Ascorbinsäure.

Caprinsäure, papierchromatographische Trennung 118.

Capronsäure, papierchromatographische Trennung 118.

Caprylsäure, papierchromatographische Trennung 118.

Carbonsäuren, potentiometrische Titration 217.

Carbonylverbindungen, chromatographische Trennung in Form der Dinitrophenylhydrazone 47.

Carotin, Bestimmung mit Metallhalogeniden 421; chromatographische Bestimmung in Alfalfa-Mehl 59.

„Carrier-distillation"-Methode 32.

Casein, Aminosäurebestimmung 80.

Cebion, siehe Ascorbinsäure.

Celit 535, Austauscher zur Trennung von Glycerin 124.

von Alkoholen 125.

Cellosolve (Äthylenglykoldiäthyläther) 218.

Cellulose, Kationen-Austauscher zur U-Bestimmung 34.

Cer(IV)-sulfat, reduktiometrische Titration mit Quecksilber(I)-nitrat 130.

Chenopodiumöl, Wertbestimmung 156.

Chinaldin, Kjeldahl-Aufschluß, Verwendung von Selenoxychlorid 379.

Chinin, colorimetrische Bestimmung 77; kathodische Abscheidung 301; Untersuchung auf Nebenalkaloide 303.

Chinolin, Farbreaktion 399; Kjeldahl-Aufschluß, Verwendung von Selenoxychlorid 379.

Chinurenin, Colorimetrierung in Plasma 315.

Chlor, chromatographischer Nachweis 37; Bestimmung in alkalischer H_2O_2-Lösung 291; Chloridbestimmung neben Jodat 290; nephelometrische Bestimmung in Luft 134; Titration in hochmolekularen Substanzen 237; Bestimmung mittels Mercaptobenzothiazol in organischen Verbindungen 217.

Chloramin T, Verwendung als Reagens zur Cyanidbestimmung 280.

Chlorat, Chlorbestimmung 291; reduktometrische Titration mit Quecksilber(I)-nitrat 130.

Chlorbenzole, Bestimmung in Luft 134.

Chlorcyan, potentiometrische Bestimmung als Chlorid 464.

Chlorcyan, Bestimmung in der Luft 464.

Chlorid, potentiometrische Titration in Eisessig 215; Bestimmung in biologischem Material 72.

Chlor-Ion, amperometrische Bestimmung 210; potentiometrische Bestimmung 463; siehe auch Chlor.

Chloromycetin, colorimetrische Bestimmung im Serum und im Plasma 69.

Cholesterin, colorimetrische Bestimmung 62.

Cholin, papierchromatographische Bestimmung 117; papiermikrochromatographische Trennung 212.

Cholinderivate, papierchromatographische Trennung 117.

Chrom, chromatographischer Nachweis 37; amperometrische Bestimmung 211; jodometrische Bestimmung 289; spektrophotometrische Bestimmung neben Vanadin 289; potentiometrische Bestimmung von Chromat und Dichromat nebeneinander 290; Bestimmung im Stahl 290; halbmikrochemische Bestimmung in Chromstahl 147; potentiometrische Bestimmung

im Stahl 148; spektralanalytische Erfassung im Stahl 359; Spurennachweis in Stahl 144.

Chromat, Bestimmung neben Dichromat 290.

Chromatographie, Aktivität von Kieselsäure-Celit-Mischungen 31; capillare Trennung und Nachweis von Bi, Sb^{III}, Sn^{IV}, Cd und Cu 448; Bestimmung von Metallspuren in Form der Dithizon-Komplexe 31; Trennung und Bestimmung von Gold neben Platinmetallen 35; Trennung des Urans von anderen Metallen 34; Trennung von Alkoholen in Form der Dinitrobenzoate 381; Trennung von Aminosäuren 32; Carotinbestimmung in Alfalfa-Mehl 59; Trennung von Carbonylverbindungen an aktiviertem Calciumsulfat 47; Trennung gesättigter Fettsäuren 33; Trennung einfacher Zuckerarten 32; Analyse von Mischungen der Methylfructose 33; siehe auch Elektrochromatographie; Papierchromatographie; Säulenchromatographie; Verteilungschromatographie.

Chromotrop B, Reagens zur Bestimmung von Bor 226.

Chromstahl, Chrombestimmung 147.

Citronensäure, Bestimmung neben Alkalibromiden 155; Bestimmung in der Milch 61; papierchromatographische Trennung 117.

Cocain, kathodische Abscheidung 301; papierchromatographische Trennung 120.

Codein, colorimetrische Bestimmung 77; Infrarotspektroskopie 197.

Coffein, bromometrische Bestimmung 324; jodometrische Bestimmung 324; Infrarotspektroskopie 197; Bestimmung neben Antipyrin 327; spektrophotometrische Bestimmung neben Aspirin und Phenacetin 299.

Colamin, papiermikrochromatographische Trennung 121.

Colchicein, colorimetrische Colchicinbestimmung 305.

Colchicin, Colorimetrierung als Colchicein 305.

Corticosteron, papierchromatographische Bestimmung 123.

Corynantheidin, papierchromatographische Trennung 120.

Corynanthein, papierchromatographische Trennung 120.

Corynanthidin, papierchromatographische Trennung 120.

Corynanthin, papierchromatographische Trennung 120.

Coulometrische Titrationen 370, 371, 372.

Crack-Katalysatoren, konduktometrische Kohlenstoffbestimmung 152; siehe auch Krack.

Cumarine, papierchromatographischer Nachweis 445.

Cyanid, Farbreaktionen 456; Bestimmung von Millimikrogramm 279, 280; Bestimmung in Pflanzenmaterial 280; Trennung von Rhodanid 279.

Cyanwasserstoffsäure, siehe Blausäure.

Cystein, colorimetrische Bestimmung 66.

Cystin, papierchromatographischer Nachweis 122; Farbreaktion 162.

Dauerwellepräparate, Thioglykolat und Sulfit, Bestimmung 331.

DDT, Bestimmung in Milch 61; Bestimmung in tierischen Organen 75.

De-Acidit B, Anionenaustauscher 32.

Dead-stop-Methode, Anwendung auf bromatometrische Bestimmungen 153; Eisentitration mit Ascorbinsäure 293; Karl-Fischer-Titration 88.

Decarboxylase, zur 1-Glutaminsäurebestimmung 433.

Dehydroascorbinsäure, colorimetrische Bestimmung 63.

11-Dehydro-17-oxycorticosteron, papierchromatographische Bestimmung 123.

cis-Dekahydronaphthalin, Infrarotanalyse 197.

trans-Dekahydronaphthalin, Infrarotanalyse 197.

Demerol, colorimetrische Bestimmung 76.

Desoxycorticosteron (DOC), papierchromatographische Bestimmung 123; säulenchromatographische Trennung im Blut 127.

Desoxycorticosteronacetat, polarographische Bestimmung 208.

11-Desoxy-17-oxycorticosteron, papierchromatographische Bestimmung 123.

mono-Deuteroparaffine, massenspektrometrische Bestimmung 202.

Dextrine, Bestimmung in diätetischen Nährmitteln 50.

Diacetyl, chromatographische Bestimmung 125; Bestimmung in Weinbränden 55.

Diacetylmorphin, kathodische Abscheidung 301.

Diacylamide, colorimetrische Prüfung in biologischen Flüssigkeiten 74.

Diäthylaminoacetomesidid, colorimetrische Bestimmung mit Reineckesalz 155.

β-Diäthylaminoäthyl-4-aminobenzoat, colorimetrische Bestimmung mit Reineckesalz 155.

p-Diäthylaminobenzylidenrhodanin, Reagens zur Silberbestimmung 272.

Diäthylammonium-diäthyldithiocarbamat, Reagens zur Bleibestimmung 57.

Diäthyldithiocarbaminsäure, Bleisalz, zur colorimetrischen Kupferbestimmung 268.

Diäthylketon, Trennung von anderen Carbonylverbindungen 47.

3,3-Diäthyl-2,4-dioxotetrahydropyridin, siehe Persedon 307.

Diäthylenglykol-Dinitrat, Infrarotspektroskopie 196.

Diäthylphthalat, Nachweis in Weichmachern 238.

Diäthylsulfat, Nachweis in Weichmachern 238.

Diamorphin, Colorimetrierung 304.

p-Diazobenzolsulfonsäure, Reagens zur Bestimmung pharmazeutisch wichtiger Verbindungen 212.

2,6-Dichlorchinon-Chlorimid, Reagens zur Bestimmung von Propylthiouracil 77; Reagens auf Phenole 56.

Dichlorphenolindophenol, Redoxpotential 168; zur Titration der Ascorbinsäure 163.

Dichromat, Bestimmung neben Chromat 290; reduktometrische Titration mit Quecksilber(I)-nitrat 130.

Digitoxin, Colorimetrierung mittels 1,3,5-Trinitrobenzol 300.

Diisopropylketon, zur Nornicotinbestimmung 302.

Diketogulonsäure, colorimetrische Bestimmung 63.

1,3-Diketohydrinden, zur Nornicotinbestimmung 302.

Diketoweinsäure, Nachweis durch Farbreaktion 63.

Dilaudid, colorimetrische Bestimmung 77.

Dilaudidchlorid, amperometrische Bestimmung 212.

p-Dimethylaminobenzaldehyd (Ehrlich-Müller-Reagens), zum Nachweis von Chinurenin 315; ätherischen Ölen 399.

10[β-(Dimethylamino)-propyl]-phenthiazin (Thiergan), colorimetrische Bestimmung mit Reineckesalz 155.

n-Dimethylanilin, potentiometrische Bestimmung 215.

Dimethylformamid, Lösungsmittel bei Titration von Sulfonamiden 298.

3,4-Dimethylfructose, siehe 1,3,4,6-Tetramethylfructose.

2,4-Dimethyl-d-Galactose, chromatographische Trennung 32.

3,3′-Dimethylnaphthidin (4,4′Diamino-3,3′-dimethyl-1,1′-dinaphthyl), Indicator zur Zinktitration 276.

2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin, siehe Neo-cuproin.

Dimethylsulfid, Bildung bei der Schwefelbestimmung in Eisen 245.

Dimethyltubocurarin, spektrophotometrische Bestimmung 305.

2,β-Dimethylumbelliferon, Polarographie 208.

2,4-Dimethyl-d-Xylose, chromatographische Trennung 32.

Dinatriumäthylendiamintetraacetat, siehe Versene und Komplexon.

3,5-Dinitrobenzoate, chromatographische Trennung sowie Darstellung 381.

1,3,5-Dinitrobenzoesäure, Reagens auf Aminosäure 162.

m-Dinitrobenzol, Anwendung zu Farbreaktionen 161.

3,5-Dinitrobenzoylchlorid, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

3,5-Dioxo-1,2-diphenyl-4-n-butylpyrazolon, siehe Irgapyrin.

3,4-Dioxyazobenzol, Anwendung zur Gewichtsanalyse von Germanium 227.

4,8-Dioxychinolin-2-carbonsäure, siehe Xanthurensäure.

Dioxycodeinchlorid, bromatometrische Bestimmung nach der Dead-stop-Methode 154.

o-Diphenol, Reagens auf Germanium 228.

Diphenylcarbohydrazid, Kupferreagens 267.

Diphenylthiocarbazon, siehe Dithizon.

α,α′-Dipyridyl, Verwendung bei Eisen-Titration in Phosphaten 294.

Disaccharide, Nachweis in Honig 116.

Dissoziationskonstanten von organischen Basen in wasserfeier Ameisensäure 213.

Dithiocarbamate, Bestimmung 91.

Dithizon zum chromatographischen Nachweis von Metallspuren 31; Kupferbestimmung in homogener Phase 269; Anwendung bei der Zinktitration 275; Verwendung zur colorimetrischen Quecksilberbestimmung 223.

Donex 2, Anionen-Austauscher 372.

Donex 50, Kationen-Austauscher 373.

Düngemittel, Tracer-Untersuchung durch radioaktives Calciumorthophosphat 200.

Eierkonserven, Bestimmung der Sterine 62.

Einführung in das chemische Praktikum für Studierende der Chemie und Hüttenkunde (Ruff-Lehmann) 353 (L).

Einführung in die höhere Mathematik und ihre Anwendungen (Asmus) 30 (L).

Einführung in die organisch-technische Chemie (Langenbeck) 373 (L).

Eisen, chromatographischer Nachweis 37; Fällung mit Thioacetamid 110; Reduktions- und Titrationsapparat 283; Titration mit Komplexon 454; mit Ascorbinsäure, 293; mit Quecksilber (I)-nitrat 293; colorimetrische Bestimmung als Rhodanid in nichtwäßriger Lösung 294; photometrische Bestimmung mit 1,10-Phenantrolin im Serum 71; Trennung von Radiokobalt 40; elektrolytische Trennung von Zink 277; papierchromatographische Trennung von Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, U, V 38; Bestimmung im Beryll neben Aluminium 272; Bestimmung in Cu-Legierung 369; spektralanalytische Bestimmung in Schmierölen 361; Bestimmung neben Ascorbinsäure in Arzneimitteln 157; Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten 158; hochzementithaltig, Schwefelbestimmung 245; siehe auch Graueisen; Gußeisen; Stahl.

Eisen(III), colorimetrische Bestimmung durch Kupferron 345.

Eisen(II)-chlorid, Redoxtitration in Essigsäure 214.

Eisen(III)-salze, Titration mit Quecksilber(I)-nitrat 130.

Eisenerze, Aluminiumbestimmung als Oxinat 145; Phosphatbestimmung 394.

Eisenlegierungen, photometrische Kupferbestimmung mittels α-Benzoinoxim 145.

Eisenniobid, Abscheidung aus Austenitstahl durch Kupferchloridlösung 150.

Eisenoxydsaccharatlösung, Eisenbestimmung 158.

Eiweiß, Bestimmung mit der Biuretreaktion 67; Berechnung der Plasma-Eiweißkonzentration aus dem spezif. Gewicht 67.

β-Elaeostearinsäure, papierchromatographischer Nachweis und Trennung von 9,11-Linolsäure und β-Licansäure 118.

Elaidinsäure, papierchromatographische Trennung 118.

Elektroanalyse, Elektrograph 369; Apparatur zum Anschluß an Wechselstromnetz 369; Gerät für die Analyse mit kontrolliertem Elektrodenpotential 368; kathodische Abscheidung von Alkaloiden 300; Kupferbestimmung in Thallium 227; Trennung und Bestimmung von Cu, Bi, Pb, Sn 270.

Elektro-Chromatographie, zu Metallnachweisen 447.

Elektrophorese, Anwendung auf niedermolekulare Substanzen 70.

Elementaranalyse, Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege in biochemischem Material 41; C- und H-Bestimmung in stickstoffhaltigen Substanzen ohne Anwendung von Bleidioxyd 376; Mikrobestimmung von Stickstoff und Wasserstoff 42; Fluor in organischen Substanzen 45, 374; Mikrobestimmung von Halogen, N, O und S 44; Mikro-Stickstoffbestimmung nach Dumas 43; Kjeldahlaufschluß zur N-Bestimmung 377; Kjeldahlaufschluß von Chinolin und Chinaldin 379; N-Bestimmung mit Nesslers-Reagens 378; N-Bestimmung

in Nitrilverbindungen 378; N-Bestimmung in Nitroverbindungen 378; Mikro-Kjeldahl der Serumproteine 379; Stickstoffbestimmungsapparat 43, 44; Nickelbombe 45.

EM-Reagens = Ehrlich-Müller-Reagens, siehe p-Dimethylaminobenzaldehyd.

Emetin, kathodische Abscheidung 301.

Emulsionen, photographische Halogenbestimmung 235.

Entwickler, organische, amperometrische Titration 211; Verhalten bei der Redoxtitration in Essigsäure 214.

Entwicklungsverfahren, Schwefelbestimmung in zementithaltigen Eisensorten 244.

Ephedrin, Farbreaktionen 298; kathodische Abscheidung 301.

Erdalkali-Ionen, papierchromatographischer Nachweis mit Violursäure 123.

Erdalkalimetalle, chromatographische Trennung von Alkalimetallen 38.

Erdalkalisulfat, Aufschluß mit metallischem Natrium 128.

Erdöl, Bestimmung von Alkylbenzolderivaten 153.

Erdölfraktionen, Bestimmung von Alkylbenzolderivaten 153.

Eriochromschwarz T, Herstellung eines Indicatorpapiers 456.

Erucasäure, papierchromatographische Trennung 118.

Erze, spektrophotometrische Bestimmung von Kupfer 267; Bestimmung des Kupfergehaltes 269; Zinkbestimmung 275.

Erzstaub, Bestimmung in Luft 135.

Essigsäure, Verwendung als wasserfreies Lösungsmittel bei maßanalytischen Bestimmungen 213.

Essigsäureanhydrid, Hilfsmittel bei Kieselsäurebestimmung 458.

Esterase, colorimetrische Bestimmung in menschlichem Serum 308.

Extrahieren, analytische Anwendung 131.

Extrakt, Bestimmung in Wein aus der Refraktion und Dichte 52, 53.

Extraktionsapparat nach Napoli-Schmall 222.

Extraktionsschrot, Restbenzinbestimmung 397.

Farbpigmente, siehe Pigment

Farbstoffe, in Lebensmitteln, papierchromatographische Bestimmung 447.

Feinchemikalien, Bestimmung des Kupfergehaltes 269.

Ferbam, Untersuchung 90.

Ferrovanadin, potentiometrische Manganbestimmung 148.

Fett, Bestimmung nach Gerber und Röse-Gottlieb in der Milch 60. papierchromatographische Trennung von Fettsäuren 117.

Fettsäuren, chromatographische Trennung 33; papierchromatographische Trennung von Fetten 117.

Filme, Prüfung von Weichmachern und Verunreinigungen 238.

Flammenphotometrie, Bedeutung selektiver Filter 363; Methoden und Geräte 363, 364; Alkalibestimmung in Arzneimitteln 365.

Flaveserin A, adsorptionsanalytischer Nachweis 158.

Fluor, chromatographischer Nachweis 37; colorimetrische Bestimmung in Wasser 139; Bestimmung in schwer zersetzlichen organischen Substanzen 45; Elementaranalyse F-haltiger Verbindungen 374.

Fluorescenzindicatoren für papierchromatographische Trennung von Fettsäuren und Fetten 117; zur Säulen-Chromatographie von Kohlenwasserstoffen 126.

Fluorometrie, Bestimmung von Harnporphyrinen 80.

Folin's Reagens zur Bestimmung des Adrenalins 78.

Folsäure, polarographische Bestimmung in Vitamin B 440.

Forensische Praxis, Barbituratnachweis 464.

Formaldehyd, Trennung von anderen Carbonylverbindungen 47.

Fowler'sche Lösung, Arsenbestimmung 154.

Frankonit KL, Anwendung als Adsorptionsmittel in der Chromatographie 159.

Fruchtsäfte, Bestimmung von Ascorbinsäure 64; Ermittlung des Arsengehaltes 26.

Fructose, papierchromatographischer Nachweis in Honig 116.

Fructosephosphat, Bestimmung 80.
p-Fuchsin zur colorimetrischen Bestimmung von Plasmal in Serum 69.
Fuclasin, Pflanzenschutzmittel 91.
Fumarsäure, papierchromatographische Trennung 117.
Fungicide, Analyse 90.
Funktionelle Gruppen, Bestimmung mit dem Karl Fischer-Reagens 81.
Furfurol, colorimetrische Bestimmung 233.
Fuselalkohole, colorimetrische Mikrobestimmung 53.

Gallium, Fällung mit Thioacetamid 109.
Galliumchlorid, Spektrographie der Verunreinigungen 358.
Gallussäure-propylester und -äthylester (Antioxydantien), Bestimmung 57; siehe auch Propylgallat.
Gasolin, Tetraäthylbleibestimmung durch Röntgenstrahlabsorption 367.
Genistein, papierchromatographische Trennung 120.
Gentisat, papierchromatographische Bestimmung im Harn 123.
Gentisinsäure, Bestimmung im Blut 78; Bestimmung durch Phenolreagens nach Folin-Ciocalteu 77.
Gerbstoffe, colorimetrische Bestimmung 238.
Germanium, Nachweis mit o-Diphenolen 228; colorimetrische Bestimmung durch Hämatoxylin 228; Fällung mit Thioacetamid 109; gravimetrische Bestimmung mit 3,4-Dioxyazobenzol 227.
Gewebe, colorimetrische Bestimmung von Alkaloiden 76; Schnellbestimmung von Glykogen 66; siehe auch biologisches Material.
Glas, Alkalibestimmung durch Flammenphotometrie 364; Arsengehalt 27.
Gleichstromkohlebogen, Verwendung zur quantitativen Spektralanalyse 357.
Glucose, papierchromatographischer Nachweis in Honig 116; colorimetrische Bestimmung 65, 66; photometrische Bestimmung im Harn 65; Bestimmung im Blut 65.
Glucose-1-phosphat, papierchromatographische Bestimmung 312;
Glucoside, cardio-aktiv, Colorimetrierung 300.
Glutamin, papierchromatographische Bestimmung 444.
Glutaminsäure, Farbreaktion 163; Bestimmung durch Decarboxylase 433; Bestimmung in Bouillonpräparaten 62; papierchromatographische Trennung 122.
Glutathion, Nitroprussidnatrium-Methode im Harn 311.
Glycerin, verteilungschromatographische Bestimmung 124.
Glycin, Bestimmung mit Ninhydrin 79; papierchromatographische Trennung 122.
Glykogen, Schnellbestimmung in Geweben 66.
Glykokoll, Nachweis durch Farbreaktion mit Nitrokörpern 161.
Gold, chromatographischer Nachweis 38; chromatographische Bestimmung neben Platinmetallen 35.
Graueisen, amperometrische Bestimmung von Mn, Cr, V 211.
Guajacolsäure, amperometrische Bestimmung 212.
Guanidinderivate, Papierchromatographie 443.
Guanin, Mikrobestimmung im Harn 317.
Gummi, Bestimmung der Verteilung von Ruß 239; siehe auch Kautschuk.
Gußeisen, Magnesiumbestimmung 146; Magnesiumbestimmung neben Cu 147.

Hämatoxylin, Reagens zur Germaniumbestimmung 228.
Hämin, papierchromatographische Bestimmung 446.
Hämoglobin, spektrophotometrische Bestimmung 68; in Plasma und Serum 68.
Halogen, potentiometrische Bestimmung 292, 464; Bestimmung in photographischen Emulsionen 235; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 44.
Halogenide, argentometrische Titration, Endpunktbestimmung 292.
Halogen-Ionen, papierchromatographische quantitative Analyse 36; Bestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure 104.
Harn, Bestimmung des Aminostickstoffs 79; Bestimmung von Arsen 320;

Adenin 318; 4-Amino-5-jodsalicylsäure 75; Eiweiß 67; Gentisinsäure 78; Gentisat (papierchromatographisch) 123; Glutathion 311; Glucose 65; Kynuren- und Xanthurensäure 48; N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäureamid 317; Pregnandiol-Glucuronat 312; Steroiden 316; Xanthin- und Guanin 317; Urobilinogennachweis 399; siehe auch Urin.

Harnaminostickstoff, colorimetrische Bestimmung 79.

Harnporphyrine, fluorometrische Bestimmung 80.

Harnstoff, Bestimmung im Blut 308; Hypobromitmethode zur Mikrobestimmung im Blut 309.

Harze, Nachweis nach Sandermann 239.

Heizölrückstände, spektroskopische Vanadiumbestimmung 360.

Heroin, colorimetrische Bestimmung 77.

Hexachlorcyclohexan, Reinheitsprüfung 398.

Hexametaphosphat, Bestimmung neben Trimetaphosphat 183.

Hexokinase, Bestimmung nach Rackers 80.

Histamin, Diazoreaktion 70; papierchromatographischer Nachweis 122.

Histidin, Farbreaktion 162; papierchromatographischer Nachweis 122.

Hochfrequenz-Methoden, Anwendung in der chemischen Analyse 367.

Hochmolekulare Substanzen, Chlorbestimmung 237.

Holzöl, papierchromatographische Fettsäuretrennung 119.

Homatropin, (im Text irrtümlich *Chomatropin*) kathodische Abscheidung 301; Colorimetrierung 302; papierchromatographische Trennung 120.

Honig, Analyse durch Papierchromatographie 116.

Hormone, papierchromatographische Trennung und Bestimmung der Nebennierenhormone 123.

Huminsäuren, Bestimmung im Boden 236.

Humusstoffe, Bestimmung im Boden 236.

Hydrastin, fluorometrische Bestimmung als Hydrastinin 303.

Hydrastis canadensis, Hydrastinbestimmung 303.

Hydrazinsulfat, potentiometrische Bestimmung 233.

Hydrocellulosepulver, Verwendung als Adsorptionsmittel zur Säulenchromatographie 126.

Hydrochinon, amperometrische Titration 211; potentiometrische Titration 215; Hydrochinon-monomethylester, (Antioxydans) Bestimmung 57.

Hydroxylamin, polarographische Bestimmung 206.

Hydroxylaminhydrochlorid, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Hyoscyamin, Colorimetrierung 302; papierchromatographische Trennung 120.

Hypochlorit, spektrophotometrische Bestimmung von Rhodium 296.

Indium, Titration mit Cyanoferrat(II)-Lösung 278.

Indol, Farbreaktion 399.

β-Indolylbuttersäure, photometrische Bestimmung 382.

Infrarot, Instrument zur Betriebskontrolle 195.

Infrarotspektroskopie, Bestimmung von Phosphorverbindungen 197; Charakterisierung der Benzolringsubstitution 197; Bestimmung von Butylalkohol und Butyläther in Butylmethacrylat 196; von cis- und trans-Dekahydronaphthalin 197; Diäthylenglykol-dinitrat und Nitroglycerin 196; Phenol, Kresol, Xylenol, Äthylphenol 197; Wasser in Pyridin und Homologen 197; von pharmazeutischen Präparaten 197; infrarotdurchlässige Lösungsmittel 196.

Innere Elektrolyse, Kupferbestimmung 145; Cu-Bestimmung in Stahl 385.

Invertzucker, siehe Zucker.

Ionen-Austauscher, Amberlite IR 4 zur Trennung von Metall-Ionen 32, 124; Amberlite IR 100, Kationenaustauscher zur Borbestimmung 373; Amberlite IRA 400, Anionenaustauscher zur Bestimmung der Salzkonzentration 372; Amberlite 410, Bestimmung von Metall-Ionen 124; De-Acidit B, Anionenaustauscher 32; Dowex 2 als Anionenaustauscher zur Bestimmung der Salzkonzentration 372; Dowex 50, Anwendung als Kationenaustauscher

bei der Bor-Bestimmung 372; Wofatit M, Anionenaustauscher 32; Zeo-Karb 215,Kationenaustauscher (Aminosäurenbest.) 32.

Irgapyrin, amperometrische Bestimmung 212; Bestimmung im Serum 77.

Iridium, chromatographischer Nachweis 37; Trennung von Palladium 263.

Isatin-β-Oxim, farbige Cyanidreaktion bei Fe-Anwesenheit 456.

Isobergapten, Papierchromatographie 445.

Isochinolin, mikroskopischer Nachweis von Zn, Cd, Cu, Co 264.

Isoleucin, papierchromatographische Trennung 122.

5-Isonitrosobarbitursäure, siehe Violursäure 123.

β-Isothioureidopropionsäure, Reagens zur colorimetrischen Nickelbestimmung 296.

Isopimpinellin, Papierchromatographie 445.

Isopropanol, Verwendung in der konduktometrischen Maßanalyse 344.

Jod, chromatographischer Nachweis 37; Bestimmung durch Massenspektrometrie in Propyljodiden 204; jodometrische Bestimmung in Wasser 140; polarographische Jodidbestimmung in Kochsalz 207; Bestimmung in biologischem Material 400; Mikrobestimmung im Plasma 72; Bestimmung des eiweißgebundenen Jods 73.

Jonon, Farbreaktion 399.

JPAS, siehe 4-Amino-5-jodsalicylsäure 75.

Kalignost, siehe Natriumtetraphenylborat.

Kalium, maßanalytische Bestimmung als Tetraphenylborat 1; papierchromatographischer Nachweis 37, 39; papierchromatographische Trennung von radioaktiven Isotopen 40; papierchromatographische Bestimmung 124, 449; Bestimmung in biologischem Material 319; siehe auch Alkalimetalle.

Kaliumäthylxanthogenat, Gruppenreagens in der qualitiven Analyse 127.

Kaliumantimonyltartrat bromatometrische Bestimmung nach der Deadstop-Methode 154.

Kaliumeisen(II)-cyanid, Alkaligehaltsbestimmung 457, 458.

Kalkstein, Flammenphotometrie von Na, K, Ca 365.

Kaltdauerwelle, siehe Dauerwelle.

Karl Fischer-Reagens, zur Bestimmung funktioneller Gruppen 81.

Kartoffeln, Bestimmung der schwefligen Säure in Trockenkartoffeln 58.

Kationen, papierchromatographische Trennung 40; Gruppentrennung durch Kaliumäthylxanthogenat 127.

Kationenaustauscher, siehe Ionenaustauscher.

Kationengemische, papierchromatographische qualitative Analyse 36.

Kautschuk, vulkanisiert, Mikroschwefelbestimmung 239; siehe auch Gummi.

Keramische Massen, Zirkonbestimmung 231.

Kernbinder, Prüfung 393.

Ketosteroide, Bestimmung der α,β-ungesättigten Ketosteroide 70.

17-Ketosteroide, Farbnachweis 163; Bestimmungsmethoden im Harn 316

Kieselgur, (Hyflo-Supercel) Adsorptionsmittel für chromatographische Bestimmung von Progesteron im Blut 127.

Kieselsäure, amperometrische Bestimmung 461; Adsorptionsmittel für chromatographische Zwecke 33, 450; Bestimmung mit Hilfe von Essigsäureanhydrid 458; Bestimmung in lothringischen Eisenerzen (Minette) 281; siehe auch Silicium; siehe auch Silicat.

Kjeldahlbestimmung, Selenoxychlorid als Katalysator 379.

Klinische Chemie und Mikroskopie (Hallmann) 65 [L].

Kobalt, Bezugselement bei der Spektralanalyse 361; chromatographischer Nachweis 37; Mikronachweis mit Isochinolin 264; Fällung mit Thioacetamid 111; spektrophotometrische Bestimmung als Tetraphenylarsonium-Tetrarhodanokobaltat(II) 295; colorimetrische Bestimmung mit Komplexon 295; Titration mit Komplexon 454; Summentitration von Pb und Co mit Komplexon 175; elektrochromatographische Trennung 447; papierchromatographische Trennung von Ni, Mn, Cu, Fe 38; von Radio-Eisen 40;

säulenchromatographische Bestimmung als β-Nitrose-α-naphtholkomplex 453; Bestimmung im Stahl 295; Spurennachweis im Stahl 144.

Kobaltsulfid, Behandlung mit Chlorwasser im Analysengang 128.

Kohle, Aschebestimmung 395.

Kohlendioxyd, Mikrobestimmung im Blut 278; Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Kohlenmonoxyd, Bestimmung im Blut 71; Apparat zur Bestimmung nach van Slyke 72.

Kohlenstoff, massenspektrometrische Bestimmung in Kupfer 205; Bestimmung auf Crack-Katalysatoren 152; Bestimmung auf nassem Wege in biochemischem Material 41; Bestimmung von freiem und gebundenem Kohlenstoff in Stahl 141; Spurennachweis in Stahl 144; siehe auch Elementaranalyse.

Kohlenwasserstoffe, Bestimmung deuterium-substituierter Kohlenwasserstoffe 203.

Kolorimetrische Analyse (Lange) 354 [L].

Komplexon, colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen des Na-Salzes 383.

Komplexone, Titrationen mit KomplexonIII-Lösung von Blei neben anderen Metallen 172; amperometrische Bestimmung von Wismut, Eisen, Antimon, Zinn 209; Mikrotitration von Calcium in biologischem Material 319; von Magnesium, Calcium, Zink 453, 454, 455; von Barium 455; Verwendung bei der polarographischen Molybdatbestimmung 207; Komplexone als Maskierungsmittel, Verwendung in der qualitativen anorganischen Halbmikroanalyse 218; zur Chromatbestimmung 289; zur colorimetrischen Kobaltbestimmung 295; zur Quecksilberbestimmung mit Dithizon 223; zur Quecksilberbestimmung mit Mercaptophenylthiothiodiazolon 223; zur polarographischen Thalliumbestimmung neben Blei 205; zur Titantrennung 230; zur Wismutbestimmung 284; siehe auch Äthylendiamintetraessigsäure; Versene.

Konduktometrische Bestimmung, alkalischer, thioglykolat- und sulfithaltiger Lösungen 331; Bestimmung von Sulfat 189.

Konjuensäuren, papierchromatographische Trennung 119.

Kopplung, induktive, bei Redoxtitrationen 406.

Krack-Katalysator, Metallbestimmung durch Spektrographie 360, s. Crack.

Kreatinin, Bestimmung im Serum 311.

Kresol, Infrarotanalyse 197.

m-Kresolessigsäure, Thoriumtrennung von seltenen Erden 461.

Kupfer, capillarchromatographischer Nachweis 448; chromatographischer Nachweis 37; Nachweis mit Antipyrin und Kaliumrhodanid 266; mit Benzidin und Kaliumbromid 266; mit 1,2-Diaminoantrachinon-3-sulfonsäure 266; mit Diphenylcarbohydrazid 267; mit Isochinolin 264; mit 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure 267; mit Phenolphthalin 266; Fällung mit Thioacetamid 109; mit Trithiokohlensäure 267; Titration mit Komplexon 454; Summentitration von Cu und Pb mit Komplexon 174; Bestimmung mit Dithizon in homogener Phase 269; reduktometrische Bestimmung mit Quecksilber(I)-Nitrat 131; spektrophotometrische Bestimmung mit 1,10-Phenanthrolin 267; elektrochromatographische Trennung 447; elektrolytische Bestimmung bei kontrolliertem Potential neben Sb, Fe, Mn, Ni, Al, Zn 368; elektrolytische Trennung von Wismut, Blei und Zinn 270; papierchromatographische Trennung von Bi, Cd, Co, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, U, V 38; elektrolytische Bestimmung in Thallium 227; Bestimmung im Stahl durch innere Elektrolyse 145, 385; photometrische Bestimmung in Eisenlegierungen 145; Spurennachweis im Stahl 144; Spektrophotometrische Bestimmung in Eisen und Stahl 269; colorimetrische Bestimmung der Gehalte an P, As, Si 388; massenspektrometrische Bestimmung der Gehalte an C, O, S 205.

Kupferdiäthyldithiocarbamat, Anwendung zur colorimetrischen Quecksilberbestimmung 224.

Kupferlegierungen, Elektroanalyse bei kontrolliertem Elektrodenpotential 368; Bestimmung von Aluminium 386; Bestimmung von Zinn (maßanalytisch) 229.

Kupfer-Pentachlorphenolat, Bestimmung im Wasser 140.

Kupferron, Anwendung zur Zinnbestimmung 256.

Kynurenin, säulenchromatographische Trennung von Tryptophan 126.

Kynurensäure, Bestimmung neben Xanthurensäure im Harn 47.

β-Lactoglobulin, Aminosäurebestimmung 80.

Lactose, Bestimmung in diätetischen Nährmitteln 30.

Lebensmittel, Bestimmung der Benzoesäure 49.

Legierungen, Bestimmung des Kupfergehaltes 269; Bestimmung des Wolfram- und Niobgehaltes 150.

Lehrbuch der organischen Chemie (Langenbeck) 373 [L].

Leichenteile, Thalliumnachweis 241.

Leinöl, papierchromatographische Fettsäuretrennung 119.

Les Théories électroniques de la Chimie organique (Pullman-Pullman) 374 [L].

Leucin, Farbreaktion 162; papierchromatographische Trennung 122.

β-Licansäure, papierchromatographischer Nachweis 118.

Lichtlinienschreiber für polarographische Untersuchungen 205.

Linolensäure, Bestimmung im Blutserum 73.

9,11-Linolsäure, papierchromatographische Trennung von β-Elaeostearinsäure und β-Licansäure 118; Trennung von dem α-Isomeren der Elaeostearinsäure von Licansäure 119.

9,12-Linolsäure, papierchromatographische Trennung von 9,11-Linolsäure 119.

Lipase, colorimetrische Bestimmung in menschlichem Serum 308.

Liquor, Bestimmung von p-Aminosalicylsäure 74; Bestimmung des Calciumgehaltes 71.

Lithium, papierchromatographischer Nachweis 37; papierchromatographische Bestimmung 124, 449; als spektrochemischer Puffer in der Spektralanalyse 358; innerer Standard für Spektralanalyse 362; siehe auch Alkalimetalle.

LL 31, siehe Diäthylaminoacetomesidid.

Lobelin, kathodische Abscheidung 301.

Luft, Nachweis von Acetylen, Butan, Aceton, Pentan, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylenbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Tetraäthylen 133; Bestimmung von Blei 134; Blei und Zink 282; Chlor 134; Chlorcyan 464; Erzstaub 135; Kohlensäure 320; Nickel 136; Phosgen, Quecksilber 135; Schwefeldioxyd 135, 206; Schwefelwasserstoff 135; UV-spektrophotometrische Bestimmung von Toluol und Xylolen 133. CS_2, Anilin, Chlorbenzolen, Chlorderivaten des Naphthalins 134.

Luminal, Nachweis in der forensischen Praxis 464.

Luminescenz 222.

Luzerne, siehe Alfalfa-Mehl.

Lysin, Farbreaktion 162; papierchromatographische Trennung 122.

Magnesium, absorptiometrische Bestimmung mit Solochromcyanin R. S. 274; colorimetrische Bestimmung 273; Mikrotitration mit Komplexonlösung 455; papierchromatographische Bestimmung 124, 449; papierchromatographische Trennung von Strontium 38; von radioaktiven Isotopen 40; Bestimmung in Gußeisen 146, 147; siehe auch Erdkalimetalle.

Magnesiumlegierungen, potentiometrische Zinkbestimmung 385.

Maische, Bestimmung des Fuselölgehaltes 54.

Maleinsäure, papierchromatographische Trennung 117.

Malonsäure, papierchromatographische Trennung 117; Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Maltose, Bestimmung der diätetischen Nährmitteln 50; Bestimmung in Malzextrakten 51.

Malzextrakte, Bestimmung von Maltose 51; Änderung der Zusammensetzung beim Lagern 52.

Mandelsäure, potentiometrische Titration 215.

Mangan, chromatographischer Nachweis 37; Fällung mit Thioacetamid 111; amperometrische Bestimmung 211; spektrophotometrische Bestimmung 458; Titration mit Komplexonlösung 454; elektrochromatographi-

sche Trennung 447; papierchromatographische Trennung von Ni, Co, Cu, Fe 38; Bestimmung in Kupferlegierungen 369; Bestimmung im Stahl 148; potentiometrische Bestimmung in Ferrovanadin und Stahl 148; Spurennachweis im Stahl 144;

Marfanil-Prontalbin-Puder, mikroskopischer Nachweis 307.

Massenspektrometrie, Bestimmung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel in Kupfer 205; von isotopischem Sauerstoff in Wasser 204; von mono-Deuteroparaffinen 202; von nichtdeuterierten Alkanen 202.

Massenspektroskopie, von deuteriumsubstituierten Kohlenwasserstoffen 203; von niederen Aromaten in Lösungsmitteln 203; von Olefinen 202; von n- und i-Propyljodid 203; Stickstoffbestimmung in Roherdölen 204; Nachweis von Verunreinigungen in Luft 133.

Mathematik, Einführung in die höhere Mathematik (Asmus) 30 [L].

Medizinische Chemie für den klinischen und theoretischen Gebrauch (Hinsberg-Lang) 64 [L].

Mehl, Mikrobestimmung von Blei 57; Veraschung 49.

Melubrin, adsorptionsanalytische Bestimmung 159.

2-Mercapto-benzothiazol, Titration in nichtwäßriger Lösung 217; Reagens zur Silberbestimmung 271.

Mercaptophenylthiothiodiazolon, Reagens zur Quecksilber(II)-bestimmung 223.

Messing, amperometrische Bestimmung von Zink 210.

Metaphosphat, Nachweis in Waschmitteln 396.

Meteoreisen, photometrische Spurenbestimmung von Ag 271.

Methacrylnitril, Polarographie 440.

Methämoglobin, colorimetrische Bestimmung 68.

Methanol, chromatographische Trennung 125; Einwirkung auf Alkoholbestimmung im Blut 308.

Methionin, papierchromatographische Trennung 122.

Methone, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

N^1-p-Methoxybenzyl-N^1-2-pyridyl-N^1-dimethyläthylendiamin (Neohetramin), Bestimmung in biologischem Material und Arzneimitteln 160.

Methyläthylketon, Trennung von anderen Carbonylverbindungen 47.

Methylamine, Bestimmung von Ammoniak neben Methylaminen 46.

p-Methylaminophenol, amperometrische Titration 211.

Methylierte Zucker, chromatographische Trennung 32.

Methylmagnesiumjodid, Reagens zur Bestimmung von aktivem Wasserstoff 380.

Methylpentosen, Bestimmung durch Papierchromatographie 116.

N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäure, Bestimmung im Harn 317.

N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäureamid, colorimetrische Bestimmung 317.

5-Methyl-Thiouracil, Papierchromatographische Trennung 446.

β-Methylumbelliferon, polarographische Bestimmung 208.

Mikroanalyse, qualitativ unter Verwendung von Komplexon 218.

Mikrobürette, nach Ketomaa 221.

Mikrochromatographie, siehe Papierchromatographie.

Mikroelementaranalyse, siehe Elementaranalyse.

Mikromaßanalyse, Eisenbestimmung mit Mercuronitrat 130.

Mikroskopie, klinische Chemie und Mikroskopie (Hallmann) 65 [L].

Mikrotitration mit Komplexon von Mg, Ca, Cu, Ni, Zn, Cd, Mn, Pb, Hg, Co, Fe 454.

Milch, Bestimmung von Citronensäure 61; DDT 61; quaternären Ammoniumverbindungen 61; Fettbestimmung nach Gerber 60; Methoden der Sterilisation 59; Veraschung 49.

Milchsäure, papierchromatographische Trennung 117; Bestimmung in vergorenen Getränken 55; im Blut 309.

Milchzucker, colorimetrische Bestimmung 66.

Mineralien, Wassergehaltsbestimmung 390.

Mineralöl, Stickstoffbestimmung 152.

Molybdän, Fällung mit Thioacetamid 110; maßanalytische Bestimmung 234; colorimetrische Bestimmung mit

Protocatechualdehyd 235; papierchromatographische Trennung von Si und Bor 449; photometrische Bestimmung 149; polarographische Bestimmung 206; Bestimmung im Stahl 149; Spurennachweis im Stahl 144.

Molybdänerze, Analyse 207.

Molybdat, polarographische Bestimmung 207; papierchromatographische Trennung von Cu, U, Pb, Fe, Bi, Sb, Cd, Ti, V 38.

Monazitsand, säulenchromatographische Thoriumbestimmung 452.

Monosaccharide, Bestimmung durch Papierchromatographie 116.

Morin, Verwendung zur Aluminiumbestimmung 386.

Morphin, colorimetrische Bestimmung 304; kathodische Abscheidung 301.

Morphinchlorid, amperometrische Titration neben Atropin, Äthylmorphin, Scopolaminchlorid und Codeinphosphat. 212.

Most, Veraschung 49.

Nabam, Untersuchung 90.

Nährmittel, Bestimmung der Zuckerarten 50.

Naphthalin, Chlorderivate, Nachweis in Luft 134.

Naphthalinalkylverbindungen, Bestimmung im Erdöl 153.

Narcotin, kathodische Abscheidung 301.

Natrium, chromatographischer Nachweis 37; Nachweis in Silicaten durch Aufschluß mit Magnesiummetall 129; papierchromatographische Bestimmung 124, 449; papierchromatographische Trennung von radioaktiven Isotopen 40; Bestimmung in biologischem Material-319; siehe auch Alkalimetalle.

Natriumchlorid, polarographische Bestimmung des Jodidgehalts 207.

Natriumeisen(II)-cyanid, Gehaltsbestimmung 457, 458.

Natrium-Pentachlorphenolat, Bestimmung im Wasser 140.

Natriumtetraphenylborat, Darstellung 1, Reagens zur Bestimmung von Kalium 1; von stickstoffhaltigen Arzneistoffen 3.

Natriumsulfanilat, Reagens zur Thoriumbestimmung 462.

Natronfeldspat, Flammenphotometrische Bestimmung von Na, K, Ca 365.

Natronkalkglas, Flammenphotometrische Bestimmung von Na, K, Ca 365.

Nebennieren, Bestimmung des Adrenalingehaltes 78.

Nektarsäfte, Analyse durch Papierchromatographie 116.

Neo-cuproin, spektrophotometrische Kupfer(I)-bestimmung 269.

Neohetramin, colorimetrische Bestimmung 77, 160.

Neo-Vitamin A, siehe Vitamin A.

Nephelometrie, Anwendung zur Bestimmung von Chlor und Blei 134.

Netzmittel, Standardmethoden zur Untersuchung 240; siehe auch Alkylarylsulfonate 397; Waschmittel 240.

Nickel, chromatographischer Nachweis 37; Fällung mit Thioacetamid 111; amperometrische Bestimmung 209; Colorimetrierung mittels β-Isothioureidopropionsäure 296; Titration mit Komplexonlösung 454; Summentitration von Ni und Pb mit Komplexonlösung 175; elektrochromatographische Trennung 447; papierchromatographische Trennung von Mn, Co, Cu und Fe 38; von radioaktiven Isotopen 40; spektrophotometrische Bestimmung in Al-Legierungen 388; Bestimmung in Blei und Akkumulatormassen 389; in Kupferlegierungen 369; in Luft 136; spektralanalytische Erfassung im Stahl 359; spektrophotometrische Bestimmung im Stahl 151; Spurennachweis im Stahl 144; spektralanalytische Bestimmung des Gehaltes an Fe, Si, Co, Cu 359; colorimetrische Bestimmung des Gehaltes an P, As, Si 388.

Nickelsulfid, Behandlung mit Chlorwasser im Analysengang 128.

Nicotin, colorimetrische Bestimmung 77; papierchromatographische Trennung 120.

Nicotinsäure, Papierchromatographie 446

Nicotinsäureamid, Papierchromatographie 446.

Ninhydrin, Reagens auf Amine und Aminosäuren 79, 121, 379.

Niob, Photometrie im Ultraviolett 286; Bestimmung in hochlegierten Schmelzen 150; Bestimmung in Stahl als Eisenniobid 150.

Niobelektrode zur Potentialmessung 220.

Niobpentoxyd, innerer Standard bei Spektrographie 359.

Nitrat, polarographische Bestimmung 206.

Nitrilverbindungen, Stickstoffbestimmung 378.

Nitrit, colorimetrische Bestimmung 233.

3-Nitro-4-acetylaminophenetol, siehe Phenacetin 156.

m-Nitrobenzoesäure, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

p-Nitrobenzolazo-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, siehe ChromotropB.

Nitroglycerin, Infrarotspektroskopie 196; maßanalytische Bestimmung 154.

Nitromethan, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Nitromoschussorten, Farbreaktion 399.

Nitroprussidnatrium zur Glutathionbestimmung im Harn 311.

Nitrosoguanidin, Reagens zum Nickelnachweis 264.

2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure, Reagens auf Kupfer 267.

Nitrosophenylhydroxylamin, spektralphotometrische Bestimmung 345.

Noradrenalin, Bestimmung durch Farbmessung 299; Papierchromatographie 445.

Nordihydroguajac-harzsäure (Antioxydans), Bestimmung 56.

Nornicotin, amperometrische Titration 212; photometrische Bestimmung 302.

Novalgin, qualitativer Nachweis durch Jodatreaktion 159; manganometrische Bestimmung 160; Bestimmung im Serum 77.

Nucleotide, Bestimmung von Adeninnucleotiden 80; Bestimmung der Pyridin-Nucleotide 70

Nupercain, colorimetrische Bestimmung 77.

Obstsaft, Veraschung 49.

Octensäure, papierchromatographische Trennung 118.

Oele, ätherische, Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd 399.

Ölsäure, potentiometrische Bestimmung 215; papierchromatographische Trennung 118; Bestimmung im Blutserum 73.

Oenanthsäure, papierchromatographische Trennung 118.

Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists (Lepper) 132 [L].

Oiticicaöl, Trennung der Konjuensäuren 119.

Olefine, massenspektrometrische Bestimmung 202.

Olivenöl, Bestimmung der Peroxydzahl 55.

Opalglas, Flammenphotometrie von Na, K, Ca 365.

Orcin, amperometrische Bestimmung 212.

Organische Säuren, säulenchromatographische Trennung auf Silicagel 450.

Organische Substanzen, Fluorbestimmung 45; Fortschritte in optischen Bestimmungsmethoden 380.

Osmium, chromatographischer Nachweis 38; Bestimmung durch Verbrennung 321.

Oxalsäure, papierchromatographische Trennung 117.

Oxinat, Magnesiumabscheidung zur Colorimetrierung 274.

Oxyanisolbutyläther (Antioxydans), Bestimmung 56; Nachweis 56.

p-Oxybenzoesäure, zur Nornicotinbestimmung 302.

4-Oxychinolin-2-carbonsäure, siehe Kynurensäure.

17-Oxycorticosteron, papierchromatographische Bestimmung 123.

Oxydationsmittel, Titrimetrische Bestimmung 130.

17-Oxy-11-dehydrocorticosteron, U.V.-Spektrum des Girard T-Hydrazons 70.

Oxyprolin, papierchromatographischer Nachweis 122; Bestimmung in Proteinhydrolysaten 310.

Palladium, chromatographischer Nachweis 38; Fällen mit Thioformamid 263.

Palmitinsäure, Bestimmung im Blutserum 73.

Papierchromatographie, Anwendung von salzgetränkten Papier 442;

qualitative Analyse von Kationengemischen und Halogenionen 36; Thalliumnachweis 241; Nachweis und Bestimmung von Alkali, Erdalkali und anderen Metall-Ionen als Violurate 123; Bestimmung der K^+, Na^+-, NH_4^+-, Mg^{++}- und Li^+-Kationen 449; Trennung der Anionen von Si, B, Mo 449; Trennung von Kationen 40; von Erdalkali- und Alkalimetallen 38; von Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, U, V 38; von Si, Pb 40; Trennung des Urans 38; des Urans von Al, Fe 449; aliphatischer Säuren 117; schwefelhaltiger Aminosäuren 122; von Acetylcholin neben Cholin in biologischem Material 117; von natürlichen Cumarinen 445; Cystin, Hystidin, Histamin, Tyrosin, Tyramin, Prolin, Oxyprolin, Tryptophan 122; konjugiert-ungesättigten Fettsäuren 118; Glyceriden durch Fluorescenzindicatoren 118; von Steroiden 70, 440; von Zucker mit Silbernitrat 115; Analyse von Honig und Nektarsäften 116; von Porphyrinen 445; Reinheitsprüfung von Adrenalinpräparaten 445; Bestimmung von Farbstoffen in Lebensmitteln 447; von Asparagin und Glutamin 444; Cholin und Cholinderivaten 117; Guanidinderivaten 443; Nicotinsäure neben Nicotinsäureamid 446; von Monosacchariden 116; von Raffinose in Zuckerrüben 444; Trennung verschiedener Alkaloide 120; von Desoxycorticosteron, 11-Desoxy-17-oxycorticosteron, Corticosteron, 11-Dehydro-17-oxycorticosteron, 17-Oxycorticosteron 123; von Fettsäuren und Fetten mit Fluorescenzindicatoren 117; 9,11-Linolsäure, β-Elaeostearinsäure und β-Licansäure 118; Phosphorsäureestern in biologischem Material 312; Serin, Äthanolamin, Colamin und Cholin 121; Thiouracil, 5-Methyl- und 5-n-Propyl-Thiouracil 446; Zuckern 443; siehe auch Chromatographie, Säulenchromatographie, Verteilungschr.

Papiermikrochromatographie, siehe Papierchromatographie.

PAS, siehe p-Aminosalicylsäure 74.

Pelargonsäure, papierchromatographische Trennung 118.

Penicillin, Bestimmung durch den Agarplattentest 69.

Pentachlorphenolat, Bestimmung im Wasser 140.

Pentan, Nachweis in der Luft 133.

Pentobarbitale, Analyse in pharmazeutischen Präparaten 297.

Perchlorat, Chlorbestimmung 291.

Perforator nach Pritzker-Jungkunz 50.

Permanganat, Titration mit Quecksilber(I)-salz 130.

Peroxydzahl, Bestimmung in Olivenöl 55.

Persedon, fluorometrische Bestimmung 307; Unterscheidung von Barbitalen 307.

Persulfat, Titration mit Quecksilber(I)-nitrat 130.

Pervitin, Farbreaktionen 298.

Petroleumaschen, spektrochemische Untersuchung 362.

Pflanzenaschen, photometrische Spurenbestimmung von Ag 271; spektrographische Analyse 363.

Pflanzenextrakte, Papierchromatographie von Asparagin und Glutamin 444.

Pflanzenmaterial, Atropinbestimmung 302; Cyanidbestimmung 280.

Pflanzenschutzmittel, Nachweis und Bestimmung von Thiuramverbindungen 90.

p_H-Messung, Anwendung der Glaselektrode 219; mit Hilfe der Perjodatelektrode 220.

Phanodorm, Nachweis in der forensischen Praxis 464.

Pharmazeutika, (Präparate) siehe auch Arzneimittel.

Phenacetin, colorimetrische Bestimmung in Arzneimischungen 156; Spektrophotometrie und Trennung von Aspirin und Coffein 299.

Phenol, amperometrische Bestimmung 212; Infrarotanalyse 197; Titration in nichtwäßriger Lösung 217; Bestimmung in industriellen Abwässern 140.

Phenole, Nachweis mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid 56; zweiwertige, colorimetrische Bestimmung 382.

Phenoloxydase-Aktivität, Bestimmung in Weizensorten 59.

Phenylalanin, Farbnachweis 162; papierchromatographische Trennung 122.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-(p-aminobenzolsulfonamino)-5-pyrazolon, Bestimmung 159.

Phenyldimethylaminopyrazolon, manganometrische Bestimmung 159.

p-Phenylendiamin, amperometrische Titration 211.

Phloroglucin, amperometrische Bestimmung 212.

Pholedrin, Farbreaktionen 298.

Phosphat (Ortho-), Bestimmung neben Trimetaphosphat 186; Nachweis in Waschmitteln 395, 396; Bestimmung verschiedener Phosphate nebeneinander 178; quantitative Analyse von Ortho, Pyro-, Poly-, Metaphosphat 397; Trennung und Bestimmung mit Bariumchlorid 178; Bestimmung in biologischem Material 400.

Phosgen, potentiometrische Bestimmung als Chlorid in Luft 464.

Phosphor, Bestimmung von gelber in roter Modifikation 390; Infrarot-Spektroskopie von Verbindungen 197; colorimetrische Bestimmung in Nickel und Kupfer 388; im Stahl 142; spektrographische Bestimmung in Schmierölen 361.

Phosphorhexokinase, Bestimmung nach Rackers 80.

Phosphorilierte Zucker, siehe Zucker.

Phosphorsäure, colorimetrische Bestimmung mit Vanadat-Molybdat 15; Bestimmung in Eisenerzen 394.

Phosphorsäureester, Trennung durch Papierchromatographie 312.

Phosphorwolframsäure, Anwendung zur Gerbstoffbestimmung 238.

Photometrie, Silberbestimmung 271; Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Äthylperoxyd 222.

o-Phthaldialdehyd, Reagens zur Glykokollbestimmung 161.

Phytochromogene, Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd 399.

Pigmente, Titannachweis 395.

Pimpinellin, Papierchromatographie 445.

Plasma, Berechnung der Eiweißkonzentration aus dem spezifischen Gewicht 67; Bestimmung von Glycin mit Ninhydrin 79; von Hämoglobin 68; colorimetrische Bestimmung von Chinurenin 315; von Chloromycetin 69; Mikrobestimmung von Jod 72.

Plasmal, Mikrobestimmung im Serum 69.

Platin, chromatographischer Nachweis 38.

Platinmetalle, chromatographische Trennung von Gold 35.

Polarographie, Bestimmung von Fremdmetallen in Pyrit 438; von Hydroxylamin 206; Indium in Zinkschlamm 438; von Cu, Ni, Zn 438; Molybdän 206; Molybdat mit Komplexon(III) 207; Nitrat 206; Schwefeldioxyd in der Luft 206; Silber 438; Thallium neben Blei 205; von Acrylnitril 439; Folsäure in Vitamin B 440; von Hormonen 208; Methacrylnitrit 440; Progesteron im Blut 126; Verwendung der Vibrierelektrode 437.

Polonium, papierchromatographische Trennung von radioaktiven Isotopen 40.

Pontocain, colorimetrische Bestimmung 77.

Porphyrine, fluorometrische Bestimmung in Harn 80; Papierchromatographie 445.

Potentiometrische Titrationen, Titrationen mit Perchlorsäure in Eisessig 215; argentometrische Bestimmung der Halogene 292; Bestimmung von Halogeniden und Silber 464; Kohlendioxyd 217; Thallium 226; Acetylaceton 217; Anilin mit Bromlösung 215; Antipyrin mit Jodmonochlorid 215; Dimethylanilin mit Bromlösung 215; Hydrazinsulfat 233; Hydrochinon mit Bleitetraacetat oder Jodmonochlorid 215; Nitromethan 217; Ölsäure mit Jodmonochlorid 215; Phenol 217; Resorcin mit Jodmonochlorid 215; Succinimid 217; Thiophenol 217; Trimethyl-β-oxyäthylammonium-dihydrogencitrat 215.

Procain, siehe β-Diäthylaminoäthyl-4-aminobenzoat.

Progesteron, polarographische Bestimmung 208; im Blut 126; chromatographische Trennung von Androstendion und Desoxycorticosteron 127.

Prolin, papierchromatographischer Nachweis 122; Reaktion mit Nitroprussidnatrium 310; Farbreaktion 162; Bestimmung in Proteinhydrolysaten 310.

i-Propanol, chromatographische Trennung 125.

n-Propanol, chromatographische Trennung 125.

Propionaldehyd, Trennung von anderen Carbonylverbindungen 47.

Propylgallat, (Antioxydans) Bestimmung 56.

n- und i-Propyljodide, massenspektrometrische Identifizierung 203.

α-Propyl-β-Methylumbelliferon, Polarographie 208.

Propylthiouracil, Bestimmung mit 2,6-Dichlorchinin-Chlorimid 77.

5-n-Propyl-Thiouracyl,Papierchromatographie 446.

Proteinhydrolysate, Bestimmung von Prolin und Oxyprolin 310.

Protocatechualdehyd, Reagens zur Molybdänbestimmung 235.

Pseudococain, papierchromatographische Trennung 120.

Pteroylglutaminsäure, colorimetrische Bestimmung 158.

Pyramidon, adsorptionsanalytischer Nachweis 158.

Pyrazolonderivate, adsorptionsanalystischer Nachweis 158.

Pyrazolon-Pyridin-Reagens zur Cyanidbestimmung 280.

Pyridin, papierchromatographische Trennung 120; ultrarotspektroskopische Bestimmung des Wassergehaltes 197; nichtwäßriges Lösungsmittel 217;

Pyrit, polarographische Fremdmetallbestimmung 438.

Pyrogallol, amperometrische Bestimmung 212.

Pyromucat, siehe Ammoniumfuroat.

Pyrophosphat, Nachweis in Waschmitteln 396; Bestimmung neben Trimetaphosphat 185; zur Berylliumbestimmung 272.

Pyrrolderivate, Farbreaktion 399.

Pyrrolidin, papierchromatographische Trennung 120.

Qualitative Analyse, Gruppentrennung durch Kaliumäthylxanthogenat 127.

Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien (Autenrieth-Keller) 353[L].

Quantometer 355.

Quaternäre Amminiumverbindungen, Bestimmung in Milch und Wasser 61.

Quecksilber, chromatographischer Nachweis 37; Nachweis mit Brenztraubensäurephenylhydrazon-Mischung; 224; Fällung mit Thioacetamid 109; colorimetrische Bestimmung mit Dithizon und Komplexonzusatz 223; mit Kupferdiäthyldithiocarbamat 224; colorimetrische Bestimmung in der Luft 134; elektrochromatographische Trennung; 447 gravimetrische Bestimmung als Ferrointribromomercurat 225; Bestimmung mit Mercaptophenylthiothiodiazolon 223; Titration mit Kaliumbromidlösung 225; Titration mit Komplexon 454; Summentitration von Hg und Pb mit Komplexon 175.

Quecksilber(I), Titration mit Eisen(III)-Lösung 130.

Quecksilber(I)-nitrat, Redoxtitration in Essigsäurelösung 214; Anwendung als reduktiometrisches Reagens 129.

Radioaktive Tracèrs, papierchromatographische Trennung 40.

Radiochemische Analyse, Anwendung der Radioisotopen von Ag, C, H, Nb, J 198, 199; Bestimmung des Uran-Thoriumgehaltes in Gesteinen 201; von Kohlenstoff in organischer Substanz 198.

Radioisotope, Anwendung in der radiochemischen Analyse 198.

Raffinose, Papierchromatographie 444.

Raman-Effekt und seine analytische Anwendung (Otting) 30 [L].

Rattengift, papierchromatographischer Thalliumnachweis 241.

Rauchende Schwefelsäure, SO_3-Bestimmung 288.

Redoxindicator, 4-Amino-4′-methoxydiphenylamin 410.

Redox-Titrationen, Beschleunigung durch induktive Kupplung 401; Titrationen in wasserfreier Essigsäure 214.

Reduktionsgerät für Titan- und Eisenbestimmung nach Krivencov 283.

Reduzierende Zucker, colorimetrische Bestimmungsmethode 66.

Reineckat-Lösung, Reagens zur Bestimmung von Betain 310.

Reineckesalz, Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Xylocain und organischen Basen 155.

Resorcin, amperometrische Bestimmung 212; potentiometrische Bestimmung 215.

Rhenium, chromatographischer Nachweis 37.

Rhodan-Ion, Nachweis und Bestimmung durch Jod-Azid-Reaktion 457.

Rhodium, Fällung mit Thioformamid 263; Spektrophotometrie mit Hypochlorit 296.

Riboflavin, colorimetrische Bestimmung 313.

Riechstoffe, siehe Öle, ätherische.

Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer für die chemische Analyse 366.

Röntgenpulverdiagramme, Identifizierung von Sulfonamiden 155.

Röntgenstrahlung, Anwendung in der analytischen Chemie 115.

Roherdöl, massenspektrometrische Stickstoffbestimmung 204.

Rohrzucker, siehe Zucker.

Rohrzuckerprodukte, Gehaltsbestimmung an reduzierenden Zuckern 395.

Rohsprit, Bestimmung des Fuselölgehaltes 54.

Rubidium, siehe Alkalimetalle.

Ruß, Bestimmung der Gleichmäßigkeit der Verteilung in Gummimischungen 239.

Ruthenium, chromatigraphischer Nachweis 37; colorimetrische Bestimmung mittels Thioharnstoffes 259.

Saccharomyces cerevisiae, Bestimmung der Zuckerarten 50.

Säulen-Chromatographie, Fluorescenzindicatoren für Kohlenwasserstoffanalyse 126; Hochfrequenzoszillator zur Ermittlung farbloser Adsorptionszonen 368; Nachweis von Pyramidon und Pyrazolonderivaten 158; von Progesteron im Blut 126; Bestimmung von 2,3-Butandiol 125; Trennung organischer Säuren 452; von Aldehyd-Keton-Gemischen 451; von Alkoholen 125; von Antipyrin und Coffein 328; Diacetyl, Aceton, i-Amylalkohol, n-Butanol, n-Propanol, i-Propanol, Acetoin, Äthanol, Methanol 125; Essigsäure, Brenztraubensäure, trans-Aconitsäure, Maleinsäure, Citronensäure, Isocitronensäure und Weinsäure 450; Glutarsäure, Fumarsäure und Ameisensäure 450; Glycerin und verwandte wasserlösliche Verbindungen 124; Milchsäure, Bernsteinsäure und α-Ketoglutarsäure 450; Oxalsäure, Glykolsäure und cis-Aconitsäure 450; Tryptophan und Kynurenin 126; s. auch Chromatographie und Verteilungs-.

Säureanhydride, potentiometrische Titration 217.

Säurechloride, potentiometrische Titration 217.

Salicylsäure, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Salsolin, kathodische Abscheidung 301.

Salzkonzentration, Bestimmung durch Ionenaustausch 372.

Sand, Zirkonbestimmung 231.

Saponin, Bestimmung durch Messung der Oberflächenspannung 157.

Sauerstoff, Bestimmung in Metallen 383; massenspektrometrische Bestimmung in Kupfer 205; Bestimmung mit o-Tolidin in Wasser 137; amperometrische Bestimmung in Wasser 209; Bestimmung von isotopischem Sauerstoff in Wasser 204; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 44.

Scandium, chromatographischer Nachweis 38; papierchromatographische Trennung von radioaktiven Isotopen 40.

Schädlingsbekämpfungsmittel 90.

Schlacken, Titan(III)-Bestimmung 394.

Schmelzpunktsbestimmung, Reinheitsprüfung von Hexachlorcyclohexan 398.

Schmieröl, spektralanalytische Eisenbestimmung 361; spektrographische Phosphorbestimmung 361; spektrographische Analyse 360.

Schnellarbeitsstahl, Molybdän- und Wolframbestimmung 149.

Schwefel, Bestimmung von freiem S als H_2S 287; Bestimmung in anorganischen Substanzen durch Verbrennung 45. Mikrobestimmung von Sulfid 288; massenspektrometrische Bestimmung in Kupfer 205; Bestimmung in zementithaltigen Eisensorten 245; Mikrobestimmung in organischen Substanzen 44; in vulkanisiertem Kautschuk 239.

Schwefeldioxyd, Nachweis in Luft 133.

Schwefelkohlenstoff, Bestimmung in Luft 134.

Schwefeltrioxyd, Bestimmung in rauchender Schwefelsäure 288.

Schwefelwasserstoff, colorimetrische Bestimmung in Luft 134; Titration mit Hypochloritlösung 288.

Schweflige Säure, Bestimmung in getrockneten weißen Kartoffeln 58.

Schweineschmalz, Bestimmung von Antioxydantien 56.

Scopolamin, Colorimetrische Bestimmung 302; kathodische Abscheidung 301; papierchromatographische Trennung 120.

Seifen, papierchromatographischer Nachweis 118.

Selen, chromatographischer Nachweis 38; Fällung mit Thioacetamid 111; Katalysator bei der Kjeldahl-Bestimmung 379; Redoxtitration in Essigsäure 214; Spurenbestimmung im Wasser 137; colorimetrische Bestimmung in Wasser 138.

Selenige Säure, Reagens zur jodometrischen Thoriumbestimmung 232.

Selenoxychlorid, Anwendung im Kjeldahl-Aufschluß 379.

Seltene Erden, Trennung von Thorium 462, 463.

Sequestren, siehe Komplexone 383.

Serin, papiermikrochromatographische Trennung 121, 122.

Serum, Bestimmung von Chloromycetin 69; Mikrobestimmung der Fettsäuren 73; Bestimmung von Gentisinsäure 78; Hämoglobin 68; Kreatinin 311; Lipase und Esterase 308; Pyramidon, Novalgin, Vaditon, Aneuxol, Irgapyrin und 4-Amino-antipyrin 77; Plasmal 69; Vitamin E 315; photometrische Bestimmung des Eisens 71.

Serumproteine, Kjeldahl-Bestimmung mit Se und Cu als Katalysatoren 379.

Sevanit, Bestimmung von Dimeren durch die Lampenmethode 399.

Silber, Fällung mit Thioacetamid 109; Bestimmung mit Mercaptobenzothiazol 271; polarographische Bestimmung 438; potentiometrische Bestimmung 464; Spurenbestimmung mit Hilfe von Tellur als Kollektor 271; chromatographische Trennung von Blei 40.

Silber-Ionen, maßanalytische Bestimmung mit Äthylendiamintetraessigsäure 104.

Silicagel, Adsorptionsmittel in der Chromatographie 126, 450.

Silicasteine, spektrographische Aluminiumbestimmung 359.

Silicatanalyse, Arbeitsschema und Fließdiagramm 460.

Silicate, Aufschluß mit metallischem Natrium 128; Kieselsäurebestimmung 459; Bestimmung in biologischem Material 400.

Silicium, Colorimetrische Bestimmung als Molybdatkomplex in Aluminium 387; in Nickel und Kupfer 388; als Molybdänblau 458; als Molybdänblau im Stahl 385; chromatographische Trennung von Bor und Molybdän 449; siehe auch Kieselsäure.

Solochromcyanin R. S., Reagens zur absorptiometrischen Bestimmung von Magnesium 274.

Spartein, papierchromatographische Trennung 120.

Speck, Bestimmung von Antioxydantien 56.

Spektralanalyse, Abfunken metallischer Oberflächen 359; Anreicherung von Spurenelementen 356; Arbeiten in besonderer luftfreier Atmosphäre 358; in Heliumatmosphäre 355, 356; direkt messendes Spektrometer 354, 355; quantitative Analyse im Gleichstrombogen 357; von Aluminium und Aluminiumlegierungen 354; von Schmieröl mit der getränkten Elektrode 360; Bestimmung von Al in Silicasteinen 359; von Aluminium, Si, Cu, Mg, Fe, Ni und Mn 354; von Eisen in gebrauchten Schmierölen 361; der Verunreinigungen von Galliumchloridlösungen 358; von Zusätzen zu Nickel 359; von Nickel in Stahl 359; von Phosphor in Schmieröl 361; Vanadiumbestimmung in Heizölrückständen 360; von Zink in biologischem Material 358; Mikrobestimmung der Alkalimetalle in biologischem Material 363; Eigentümlichkeiten der Lichtbogenanregung 360; Einfluß von Fremd-Elementen auf die Linienintensität 358; Untersuchung von Petroleumaschen 362; Pflanzenaschen 363; zeitlicher Verlauf der Verflüchtigung von Elementen in biologischem Material 355, 356.

Spektren, eine neue Einheit für die Wellenlängen von Spektren (Prandtl) 31 [L].

Spektrometer, direkt anzeigende Apparate 354, 355.

Stahl, spektrographische Analyse von Oberflächen 359; Nachweis von Spurenelementen 143, 144; Bestimmung von Aluminium 145; Bor 143; von freiem und gebundenem Kohlenstoff 141; Kupfer 269; Kupfer (durch innere Elektrolyse) 145, 385; Mangan, Chrom und Vanadin 148, 211; Mangan (bei hohem Vanadingehalt) 148; Molybdän und Wolfram 149; Nickel 151, 359; Phosphor 142; Silicium 385; Wasserstoffbestimmung durch Vakuumschmelze bzw. -extraktion 384; Bestimmung der Verteilung des Wasserstoffs 142; Isolierung von Eisenniobid 150.

Stearinsäure, Bestimmung in Blutserum 73; papierchromatographische Trennung 118.

Sterine, Bestimmung in Eierkonserven und Teigwaren 62.

Steroide, Isolierung durch Papierchromatographie 70; Papierchromatographie in biologischem Material 440.

Stickstoff, Bestimmung in Metallen 383; in Aminosäuren mittels Ninhydrin 379; in Mineralölen 152; in Nitrilverbindungen 378; in Nitroverbindungen 378; Colorimetrierung mit Nesslers Reagens 378; massenspektrometrische Bestimmung in Roherdölen 204; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 42; standardisierter Kjeldahl-Aufschluß 377.

Stickstoffoxyd, massenspektrometrische Erfassung im Stickstoff 204; Nachweis in Luft 133.

Streptomycin, Bestimmung durch den Agarplattentest 69.

Strontium, alkalimetrische Bestimmung 99; chromatographische Trennung von Erdalkalien und Alkalien 38; Chromatographie mit Violursäure 124.

Strophanthin, Colorimetrierung mittels 1,3,5-Trinitrobenzol 300.

Strychnin, colorimetrische Bestimmung 77; kathodische Abscheidung 301; papierchromatographische Trennung 120.

Strychninsulfat, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Succinimid, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Sulfadiazin, Titration 298.

Sulfamerazin, Titration 298.

Sulfamethazin, Titration 298.

Sulfanilamid, Titration 298.

Sulfanilsäure, bromatometrische Bestimmung 159.

Sulfapyridin, Titration 298.

Sulfasuxidin, amperometrische Bestimmung 212.

Sulfat, alkalimetrische Bestimmung 99; Bestimmung durch Trübungsmessung 275; konduktometrische Titration 189.

Sulfathalidin, Titration 298.

Sulfathiazol, amperometrische Bestimmung 212; Titration 298.

Sulfide, Fällungen mittels Thioacetamid 107; photometrische Spurenbestimmung von Silber 271.

Sulfit, colorimetrische Bestimmung 233; titrimetrische Bestimmung 339.

Sulfonamide, Nachweis mittels Röntgenpulverdiagrammen 155; maßanalytische Bestimmung mit Natriummethylatlösung 298; Bestimmung in Körperflüssigkeiten 74.

Sulphetron, Bestimmung in Körperflüssigkeiten 74.

Sympatol, Farbreaktion 298.

Tabak, Nicotinbestimmung mit der UV- Methode von Willits 301.

Tannin, Reagens zur Bestimmung von Zirkon 230.

Tantalelektrode, zur Potentialmessung 220.

Teigwaren, Bestimmung der Sterine 62.

Tellur, chromatographischer Nachweis 38.

Ternäre Mischungen, Trennung von Alkohol, Äther und Wasser 131.

Testosteronpropionat, polarographische Bestimmung 208.

Tetraäthylblei, Bestimmung in verbleiten Benzinen 153; Bestimmung in Gasolin durch Röntgenstrahl-Absorption 367.

Tetrachlorbenzol, Reinheitsprüfung durch Schmelzversuche 398.

Tetrachlorkohlenstoff, Nachweis in Luft 133.

1,3,4,6-Tetramethylfructose, Analyse durch Verteilungschromatographie 32.

1,3,4,6-Tetramethylfructose, chromatographische Trennung von 1,3,4-Trimethyl- und 3,4-Di-methylfructose 33.

2,3,4,6-Tetramethyl-d-Glucose, chromatographische Trennung 32.

Tetramethylthiuramdisulfid, Untersuchung 91.

Tetraphenylarsonium-tetrarhodanokobaltat(II), zur spektrophotometrischen Bestimmung von Kobalt 295.

Tetraphenylborat, Reagens zur Kaliumbestimmung 1; siehe auch Natriumtetraphenylborat.

Thallium, Fällung mit Thioacetamid 109; elektrolytische Bestimmung 227; Papierchromatographie 241; potentiometrische Bestimmung in Bleilegierungen 226; Redoxtitration in Essigsäure 214; Nachweis in Leichenteilen 241.

Thenylpyramin, Bestimmung durch Ultrarotabsorption 197.

Theophyllin, Bestimmung in pharmazeutischen Präparaten 160.

Thiergan, siehe 10-[β-(Dimethylamino)-propyl]-phenthiazin.

Thioacetamid, Anwendung zur Fällung von Metallsulfiden 107; zur Bleifällung 398.

Thiobarbiturate, papierchromatographische Trennung 119.

Thioformamid, Anwendung zur Antimon- und Zinnbestimmung 252.

Thioglykolsäure, Titration 334.

Thioglykolsäure-β-aminonaphthalid, siehe Thionalid 242.

Thioharnstoff, Reagens zur colorimetrischen Rutheniumbestimmung 259.

Thiouracil, konduktometrische Bestimmung von Alkylderivaten 154.

Papierchromatographie 446.

Thionalid, Reagens zur Thalliumbestimmung 242.

Thionaphthenchinon-β-Oxim, Reagens zum Cyanidnachweis 456.

Thionaphthenchinon-α-Oxim, Reagens zum Cyanidnachweis 456.

Thiophenol, Titration in nichtwäßriger Lösung 217.

Thiuramverbindungen, Bestimmung in Pflanzenschutzmitteln 80.

Thorium, chromatographischer Nachweis 38; Gehaltsbestimmung in Gesteinen durch Messung der γ-Strahlen 201; Trennung von seltenen Erden mit Ammoniumfuroat 462; Anissäure 462; Benzoesäure 463; Natriumsulfanilat 462; Trennung von U und seltenen Erden durch Metakresolessigsäure 461; Bestimmung und Trennung von Uran 232, 233; säulenchromatographische Bestimmung 452.

Threonin, papierchromatographischer Nachweis 122.

Thymol, Anwendung zur Titanbestimmung 229.

Thyramin, Farbreaktion 298.

Tierische Organe, DDT-Bestimmung 75; siehe auch biologisches Material.

Titan, Nachweis in Pigmenten 395; maßanalytische Bestimmung neben Eisen 283; spektrophotometrische Bestimmung mit Thymol 229; papierchromatographische Trennung von Cu, U, Pb, Fe, Bi, Sb, Cd, V, Mo 38; von radioaktiven Isotopen 40; Trennung von Aluminium und Eisen mit Hilfe von Komplexon 230; Spurennachweis im Stahl 144.

Titration in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln, Bestimmung von organischen Säuren usw. 217.

Titrimetrie in Eisessig, Bestimmung aliphatischer Amine und Derivate 216; schwacher Basen 215; von Salzen organischer Carbonsäuren 215.

TMTD, siehe Tetramethylthiuramdisulfid.

Tocopherol, Antioxydans, Bestimmung 56, 57.

p-Toluidin, Verwendung zur Maßanalyse von anionogenaktiven Netzmitteln 397.

Toluol, massenspektrometrische Bestimmung 204; spektrophotometrische Bestimmung in Luft 133.

Ton, Zirkonbestimmung 231.

Toxikologische Analyse 241.

Traubenmost, Ermittlung des Arsengehaltes 26.

Trichloräthylen, Nachweis in Luft 133.

Trilon B, siehe Komplexone.

1,3,4-Trimethylfructose, Analyse durch Verteilungschromatographie 32.

2,4,6-Trimethyl-d-Glucose, chromatographische Trennung 32.

Trimethyl-β-oxyäthylammonium-dihydrogencitrat, Titrimetrie in Eisessig 215.

Trimetaphosphat, Bestimmung neben anderen Phosphaten 178.

1,3,5-Trinitrobenzol, Reagens zur Bestimmung von Glucosiden 300.

Trinkwasser, Härtebestimmung 136.

Triodometer, Anwendung zu potentiometrischen Titration usw. 221.

Tripolyphosphat, Nachweis in Waschmitteln 396; Bestimmung in Phosphatmischungen 184.

Trithiokohlensäure, Reagens zur Kupferbestimmung 267.

Tritium, Bestimmung durch radiochemische Analyse 199.

Trockenstoffe, Bleibestimmung mittels Thioacetamid 398.

Tropacocain, papierchromatographische Trennung 120.

Tropin, papierchromatographische Trennung 120.

Tropinalkaloide, Colorimetrierung mit Bromkresolpurpur 302.

Trübungsmessung, Bestimmung von Barium und Sulfat 275.

Trypsin, Bestimmung 78.

Trypsininhibitor, Bestimmung 78.

Tryptophan, colorimetrische Bestimmung 49; papierchromatographischer Nachweis 122; säulenchromatographische Trennung von Kynurenin 126.

Tubocurarin, Spektrophotometrie 305.

Tyramin, papierchromatographischer Nachweis 122.

Tyrosin, Farbreaktion 162; papierchromatographischer Nachweis und Trennung 122.

Uabain, Colorimetrierung mittels 1,3,5-Trinitrobenzol 300.

Umbelliferone, Polarographie 208.

Undecylensäure, papierchromatographische Trennung 118.

Uran, chromatographische Trennung von anderen Metallen 34; Gehaltsbestimmung in Gesteinen durch Messung der γ-Strahlen 201; Trennung von Thorium 232, 461. papierchromatographische Trennung von Al, Fe 449; von Cu, Pb, Fe, Bi, Sb, Cd, Ti, V, Mo 38; coulometrische Bestimmung des Vanadiumgehaltes 371.

Uranothorianit, Säulenchromatographie 453.

Urin, Bestimmung des Calciumgehaltes 71; Bestimmung und Nachweis von Jod mit Hilfe radiochemischen Analyse 199; siehe auch Harn.

Vaditon, Bestimmung im Serum 77.

Vakuumextraktion, Wasserstoffbestimmung im Stahl 384.

Valin, Farbreaktion 162; papierchromatographische Trennung 122.

Vanadat, reduktometrische Titration mit Quecksilber(I)-nitrat 130.

Vakuumschmelzmethode, Apparat von Alexander-Murray-Ashley 383; Wasserstoffbestimmung im Stahl 384.

Vanadin, Fällung mit Thioacetamid 111; amperometrische Bestimmung 211; Colorimetrierung mit Benzoylphenylhydroxylamin 286; Spektrophotometrie im Ultraviolett 285; Bestimmung neben Chrom 289; coulometrische Titration in Uran 371; papierchromatographische Trennung von Cu, U, Pb, Fe, Bi, Sb, Cd, Ti, Mo 38; potentiometrische Bestimmung im Stahl 148; spektralanalytische Bestimmung in Heizölrückständen 360; Spurennachweis im Stahl 144.

Variaminblau, siehe 4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin 410.

Veronal, Nachweis in der forensischen Praxis 464.

Versene, Anwendung zur Calciumbestimmung 71; siehe auch Komplexone

Verteilungschromatographie, Trennung und Bestimmung von Aceton, Acetoin, Äthanol, Amylalkohol, n-Butanol, Methanol, n-Propanol, i-Propanol 125; siehe auch Säulen-Chromatographie.

Verzinkungsbäder, amperometrische Bestimmung von Zink 210.

Vinyläther, Bestimmung einfacher Vinyläther 48.

Vinylchlorid, Bestimmung von Acetaldehyd 237.

Vinylpropyläther, quantitative Bestimmung 48.

Violursäure, zum papierchromatographischen Nachweis von Alkali- und Erdalkali-Ionen 123.

Vitamin A, Bestimmung mit Metallhalogeniden 421; spektrophotometrische Bestimmung 63, 312.

Vitamin B, polarographische Folsäurebestimmung 440.

Vitamin B_{12}, Cyanbestimmung 313; spektrophotometrische Bestimmung in Vitaminmischungen 314.

Vitamin C, colorimetrische Bestimmung 63; siehe auch l-Ascorbinsäure.

Vitamin D, Bestimmung mit Metallhalogeniden 421.

Vitamin E, Bestimmung in Blutserum 315.

Waschmittel, Nachweis verschiedener Phosphate 395; siehe auch Netzmittel.

Wasser, Bestimmung von Fluor mittels Zirkon-Alizarinlösung 139; der Härte mit Komplexon III 172;der Härte in Trink- und Brauchwässern 136; von Jod 140; von Natrium- und Kupfer-Pentachlorphenolat 140; Phenol 140; von quaternären Ammoniumverbindungen 61;von Sauerstoff (amperometrisch) 209; von Sauerstoff mit o-Tolidin 137; von isotopischem Sauerstoff durch Massenspektrometrie 204; von Selenspuren 137; Mikrobestimmung des Wassers in Mineralien 390; Trennung von Wasser-Alkohol und Äthergemischen 131.

Wasserstoff, Apparat nach Meunier-Demarez zur Bestimmung in Stahl 384; Bestimmung in Metallen 383; Bestimmung der Verteilung im Stahl 142; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 42; Mikrobestimmung von aktivem H mit ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung 380; radioaktiver, zur Markierung bei biologischen Untersuchungen 199; siehe auch Elementaranalyse.

Wasserstoffperoxyd, photometrische Bestimmung 222; reduktometrische Titration mit Quecksilber(I)-nitrat 130.

Weichmacher, Prüfung in Filmen und Lacken 238.

Wein, Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes aus der Refraktion und Dichte 52, 53; Nachweis von Apfelwein 53.

Weinbrände, Bestimmung von Diactyl, Acetoin und 2,3-Butandiol 55.

Weinsäure, papierchromatographische Trennung 117.

Weizen, Bestimmung der Phenoloxydase-Aktivität 59.

Wellenlängen von Spektren in Angström- und E-Einheiten (Prandtl) 31 [L].

Wismut, chromatographischer Nachweis 37; capillarchromatographischer Nachweis 448; Fällung mit Thioacetamid 109; amperometrische Bestimmung mittels Komplexon 209; elektrolytische Bestimmung und Trennung 270; elektrochromatographische Trennung 447; Spurenbestimmung durch Zeitmessung 285; Bestimmung in Bleilegierungen 285; Trennung von Cu, Pb und Cd mittels Komplexon 284; papierchromatographische Trennung von Cu, U, Pb, Fe, Sb, Cd, Ti, V, Mo 38; von radioaktiven Isotopen 40.

Wofatit M, Anionenaustauscher 32.

Wolfram, Spurennachweis im Stahl 144; Trennung von Molybdän durch 1-Amino-4-p-aminophenylnaphthalin 290; Bestimmung im Stahl 149; photometrische Bestimmung im Stahl 150; Bestimmung in hochlegierten Schmelzen 150.

Woodsches Metall, siehe Bleibestimmung.

Xanthin, Mikrobestimmung im Harn 317.

Xanthurensäure, Bestimmung neben Kynurensäure im Harn 448.

Xylenol, Infrarotanalyse 197.

Xylocain, Bestimmung mittels Ammoniumreineckat 155; Bestimmung durch Nitrierung 155.

Xylol, Nachweis in der Luft 133.

Xylole, spektrophotometrische Bestimmung in der Luft 133.

Yohimbin, papierchromatographische Trennung 120.

Zement, Alkalibestimmung 392.

Zementite, siehe Eisenanalyse.

Zentrifugiergefäß, für Mehrzwecke-Verwendung 265.

Zeo-Karb 215, Kationenaustauscher 32.

Zimtsäure, Reagens zur Bestimmung von Zirkon 231.

Zineb, Untersuchung 90.

Zink, chromatographischer Nachweis 37; Nachweis mit Isochinolin 264; amperometrische Bestimmung 209; elektrochromatographische Trennung 447; Fällung mit Thioacetamid 110; polarographische Bestimmung 369; Titration mit Komplexonlösung 454, 455; Summentitration von Zn und Pb mit Komplexon 175; Titration mit Cyanoferrat(II) und 3,3-Dimethylnaphtidin (4,4′-Diamino-3,3′-dimethyl 1,1-dinaphthyl) als Indicator 276; elektrolytische Trennung von Eisen 277; papierchromatographische Trennung von radioaktiven Isotopen 40; Bestimmung in Al-Legierungen 386; in Luft 283; amperometrische Bestimmung in Messung und Bädern 210; potentiometrische Bestimmung in Mg-Legierungen 385; spektralanalytische Bestimmung, Bedeutung bei Krebserkrankung 358; Bestimmung kleiner Zinngehalte in Zink 229.

Zinkschlamm, polarographische Indiumbestimmung 438.

Zinkweiß, Bleibestimmung mit Komplexon III 173.

Zinn, chromatographischer Nachweis 37; capillarchromatographischer Nachweis 448; elektrolytische Trennung und Bestimmung 270; Fällung mit Thioacetamid 110; jodometrische Bestimmung in Bronze 229; Bestimmung mit Thioformamid 252.

Ziram, Untersuchung 90.

Zirkon, Bestimmung mittels Tannin 230; mit Zimtsäure 231; Trennung von Begleitmetallen 230, 231; Spurennachweis im Stahl 144; fluorometrische Bestimmung in keramischen Massen, Sand und Ton 231.

Zirkon-Alizarinlösung, zur Fluorbestimmung in Wasser 139.

Zirkondioxyd, Bestimmung des Antimongehaltes durch Aktivierungsanalyse 200.

Zucker, papierchromatographischer Nachweis mit Silbernitrat 115; papierchromatographische Bestimmung 117; chromatographische Trennung 32; Trennung durch Ring-Papierchromatographie 443; Bestimmung im Blut 311; Bestimmung der phosphorilierten Zucker 80; reduzierende Zucker; siehe auch Disaccharide; Monosaccharide.

Zuckerarten, Bestimmung in diätischen Nährmitteln 50.

Zuckerrüben, papierchromatographische Raffinosebestimmung 444.